

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-116546

(P2002-116546A)

(43) 公開日 平成14年4月19日 (2002.4.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 7 C 381/12		C 0 7 C 381/12	4 H 0 0 6
C 0 7 D 333/46		C 0 7 D 333/46	
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 A
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 28 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-184546 (P2001-184546)

(22) 出願日 平成13年6月19日 (2001.6.19)

(31) 優先権主張番号 特願2000-189120 (P2000-189120)

(32) 優先日 平成12年6月23日 (2000.6.23)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 上谷 保則

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 大橋 賢治

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

最終頁に続く

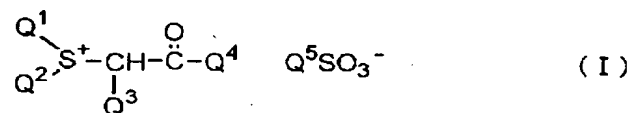
(54) 【発明の名称】 化学増幅型ポジ型レジスト組成物及びスルホニウム塩

## (57) 【要約】

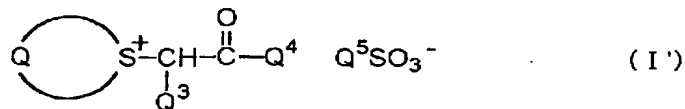
【課題】感度や解像度などの各種のレジスト性能が良好であるとともに、特に改善されたラインエッジラフネスを与える化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【解決手段】酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリに可溶となる樹脂及び酸発生剤を含有する化学

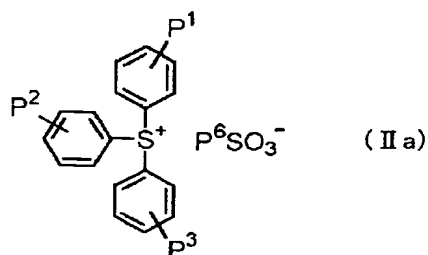
増幅型ポジ型レジスト組成物であって、該酸発生剤として、下式 (I) で示されるスルホニウム塩



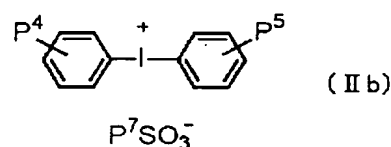
及び下式 (I') で示されるスルホニウム塩



から選ばれる少なくとも1種のスルホニウム塩と、



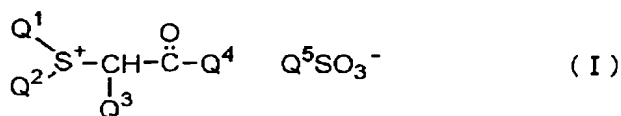
及び



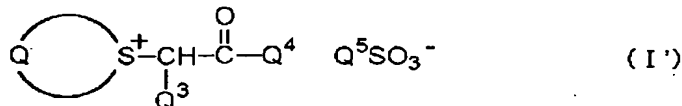
から選ばれる少なくとも1種のオニウム塩とを併用する。

## 【特許請求の範囲】

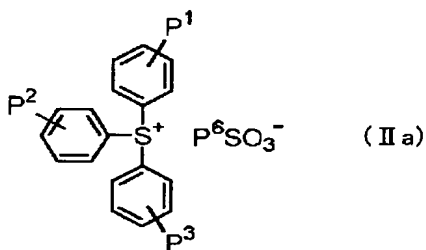
【請求項1】下式(I)で示されるスルホニウム塩及び下式(I')で示されるスルホニウム塩



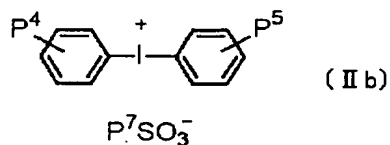
(式中、 $Q^1$ 、 $Q^2$ は、互いに独立に、炭素数1～6のアルキル基、又は炭素数3～10のシクロアルキル基を表\*



(式中、 $Q$ は、記載の $S^+$ とともに環を完成する炭素数3～7の脂環式炭化水素基を表す。該脂環式炭化水素基は、ケトン基を有していてもよく、また該脂環式炭化水素基の少なくとも1個の $-CH_2-$ が酸素原子もしくは硫黄原子に置換されていてもよい。 $Q^3$ は、水素原子を表し、 $Q^4$ は炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表すか、又は $Q^3$ と $Q^4$ が隣接する $CHC(O)$ 基と一緒に2-オキシシクロアルキル基を表す。 $Q^5SO_3^-$ は有機スルホナートイオンを表す。)から選ばれる少なくとも1種のスルホニウム塩と、下式(IIa)で示されるトリフェニルスルホニウム塩及び下式(IIb)で示されるジフェニルヨードニウム塩



(式中、 $P^1 \sim P^3$ は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表し、 $P^6SO_3^-$ は、有機スルホナートイオンを表す。)



(式中、 $P^4$ 、 $P^5$ は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表し、 $P^7SO_3^-$ は、有機スルホナートイオンを表す。)から選ばれる少なくとも1種のスルホニウム塩とを含む酸発生剤、並びに、酸に不安定な基を持つ重合単位を

\*す。 $Q^3$ は、水素原子を表し、 $Q^4$ は炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表すか、又は $Q^3$ と $Q^4$ が隣接する $CHC(O)$ 基と一緒に2-オキシシクロアルキル基を表す。 $Q^5SO_3^-$ は有機スルホナートイオンを表す。但し、 $Q^5$ が炭素数1～8のパーフルオロアルキル基を表す場合は、 $Q^3$ と $Q^4$ が隣接する $CHC(O)$ 基と一緒に2-オキシシクロヘキシル基を表す場合を除く。)

有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリに可溶となる樹脂を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項2】式(I)における $Q^5$ 、式(I')における $Q^5$ 、式(IIa)における $P^6$ 及び式(IIb)における $P^7$ が、互いに独立に、炭素数1～8のパーフルオロアルキル基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～12の芳香族基又はカンファー基を表す請求項1記載の組成物。

【請求項3】式(I)で示されるスルホニウム塩及び式(I')で示されるスルホニウム塩とから選ばれる少なくとも1種のスルホニウム塩と、式(IIa)のトリフェニルスルホニウム塩及び式(IIb)のジフェニルヨードニウム塩とから選ばれる少なくとも1種のスルホニウム塩とが、9:1～1:9の重量割合で存在する請求項1又は2記載の組成物。

【請求項4】樹脂中の酸に不安定な基を持つ重合単位の含有率が、10～80モル%である請求項1～3のいずれかに記載の組成物。

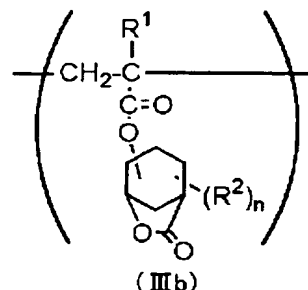
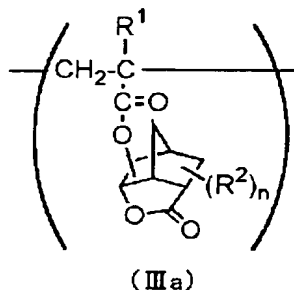
【請求項5】樹脂中の酸に不安定な基を持つ重合単位が、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルの重合単位である請求項1～4のいずれかに記載の組成物。

【請求項6】樹脂がさらに、p-ヒドロキシスチレンの重合単位、m-ヒドロキシスチレンの重合単位、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、(メタ)アクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、ラクトン環がアルキルで置換されていてもよい(メタ)アクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンの重合単位、及び下式(IIIa)、(IIIb)で示される脂環式ラクトンの重合単位、から選ばれる少なくとも1種の重合単位を含有する請求項1～5のいずれかに記載の組成物。

20

30

40



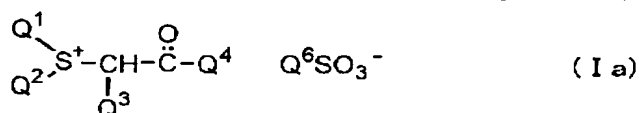
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は、互いに独立に水素、メチル又はトリフルオロメチルを表し、 $n$ は1～3の数を表す。)

【請求項7】樹脂がさらに2-ノルボルネンの重合単位と脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位とを有す\*

10 \*る請求項6記載の組成物。

【請求項8】さらに、アミン類をクエンチャーとして含有する請求項1～7のいずれかに記載の組成物。

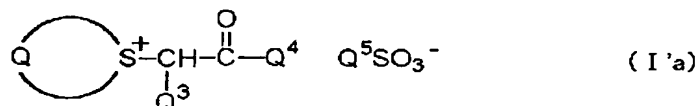
【請求項9】式(Ia)



(式中、 $Q^6$ は、炭素数1～8のパーフルオロアルキル基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～12の芳香族基又はカンファー基を表す。 $Q^6$ が、炭素数1～8のパーフルオロアルキル基を表す場合は、 $Q^1$ 、 $Q^2$ は、互いに独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。 $Q^3$ は水素原子を、 $Q^4$ は炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。 $Q^6$ が、炭素数1～8のアルキル基、※

※炭素数6～12の芳香族基又はカンファー基を表す場合は、 $Q^1$ 、 $Q^2$ は、互いに独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。 $Q^3$ は水素原子を、 $Q^4$ は炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表すか、又は $Q^3$ と $Q^4$ が隣接するCHC(O)基と一緒に2-オキシシクロアルキル基を表す。)で示されるスルホニウム塩。

【請求項10】式(I'a)



(式中、 $Q$ は、記載の $S^+$ とともに環を完成する炭素数3～7の脂環式炭化水素基を表す。該脂環式炭化水素基は、ケトン基を有していてもよく、また該脂環式炭化水素基の少なくとも1個の $-CH_2-$ が酸素原子もしくは硫黄原子に置換されていてもよい。 $Q^3$ は、水素原子を表し、 $Q^4$ は炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表すか、又は $Q^3$ と $Q^4$ が隣接するCHC(O)基と一緒に2-オキシシクロアルキル基を表す。 $Q^5SO_3^-$ は有機スルホナートイオンを表す。)で示されるスルホニウム塩。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体の微細加工に用いられる化学増幅型のポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体の微細加工には通常、レジスト組成物を用いたリソグラフィプロセスが採用されており、リソグラフィにおいては、レイリー(Rayleigh)の回折限界の式で表されるように、原理的には露光波長が短いほど解像度を上げることが可能である。半導体の製造に

30 用いられるリソグラフィ用露光光源は、波長436nmのg線、波長365nmのi線、波長248nmのKrFエキシマレーザ、波長193nmのArFエキシマレーザと、年々短波長になってきており、次世代の露光光源として、波長157nmのF<sub>2</sub>エキシマレーザが有望視され、その後は波長13nm以下の軟X線(EUV)が光源として提案されている。

【0003】エキシマレーザ等の、g線、i線より短い波長の光源は照度が低いため、レジストの感度を高める必要があることから、露光により発生する酸の触媒作用を利用し、その酸により解裂する基を有する樹脂を含有するいわゆる化学増幅型レジストが用いられる。

【0004】しかしながら、従来公知の化学増幅型レジスト組成物では、定在波の発生等によりラインエッジラフネスすなわちパターン側壁の平滑性が低下する結果、線幅の均一性が悪くなるという問題点が生じる。

【0005】

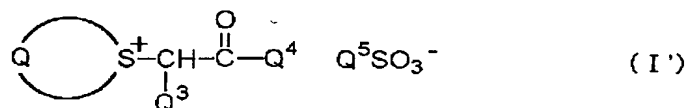
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、樹脂成分と酸発生剤を含有し、ArFやKrFなどのエキシマレーザリソグラフィに適した化学増幅型のポジ型レジスト組成物であって、感度や解像度などの各種のレジ

スト性能が良好であるとともに、特に改善されたラインエッジラフネスを与えるポジ型レジスト組成物を提供することにある。

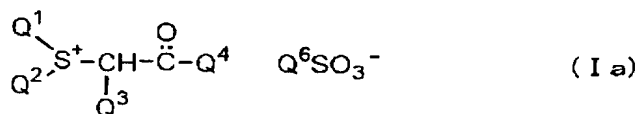
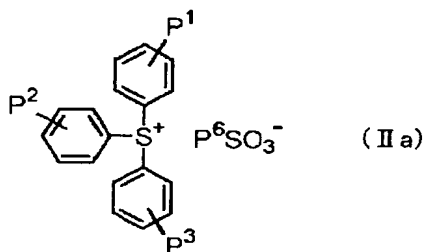
【0006】本発明者らは、既に、酸発生剤として、トリフェニルスルホニウム塩及びジフェニルヨードニウム塩から選ばれる少なくとも1種のオニウム塩に、シクロヘキシルメチル(2-オキソスルホニウム)パーフルオロアルキルスルホネート等の2-オキソスルホニウムのパーフルオロアルキルスルホネート塩を併用することにより、解像度が改良され、また塩基性基板や低反射率基板におけるプロファイルも改良されることを見出し提案している(特願2000-060057号)。更に検討を加えた結果、2-オキソスルホニウムのパーフルオロアルキルスルホネート塩の代わりに特定のスルホニウム塩を併用することにより、ラインエッジラフネスを改善し得ることを見出し、本発明を完成した。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、下式(I)で示されるスルホニウム塩及び下式(I')

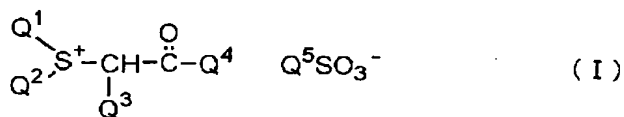


(式中、Qは、記載のS<sup>+</sup>とともに環を完成する炭素数3～7の脂環式炭化水素基を表す。該脂環式炭化水素基は、ケトン基を有していてもよく、また該脂環式炭化水素基の少なくとも1個の-CH<sub>2</sub>-が酸素原子もしくは硫黄原子に置換されていてもよい。Q<sup>3</sup>は、水素原子を表し、Q<sup>4</sup>は炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表すか、又はQ<sup>3</sup>とQ<sup>4</sup>が隣接するCHC(O)基と一緒に2-オキソシクロアルキル基を表す。Q<sup>5</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>は有機スルホネートイオンを表す。)から選ばれる少なくとも1種のスルホニウム塩と、下式(IIa)で示されるトリフェニルスルホニウム塩及び下式(IIb)で示されるジフェニルヨードニウム塩



(式中、Q<sup>6</sup>は、炭素数1～8のパーフルオロアルキル基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～12の芳香

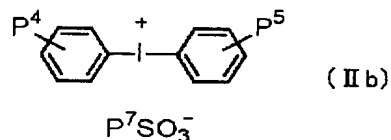
で示されるスルホニウム塩



(式中、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>は、互いに独立に、炭素数1～6のアルキル基、又は炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。Q<sup>3</sup>は、水素原子を表し、Q<sup>4</sup>は炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表すか、又はQ<sup>3</sup>とQ<sup>4</sup>が隣接するCHC(O)基と一緒に2-オキソシクロアルキル基を表す。Q<sup>5</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>は有機スルホネートイオンを表す。但し、Q<sup>6</sup>が炭素数1～8のパーフルオロアルキル基を表す場合は、Q<sup>1</sup>が炭素数1～6のアルキル基を表し、Q<sup>2</sup>が炭素数1～6のアルキル基又は炭素数3～10のシクロアルキル基を表し、Q<sup>3</sup>とQ<sup>4</sup>が隣接するCHC(O)基と一緒に2-オキソシクロヘキシル基を表す場合を除く。)

【0008】

(式中、P<sup>1</sup>～P<sup>3</sup>は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表し、P<sup>6</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>は、有機スルホネートイオンを表す。)

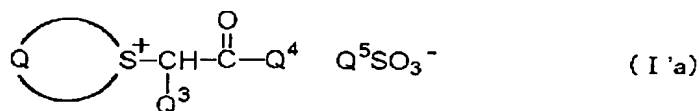


(式中、P<sup>4</sup>、P<sup>5</sup>は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表し、P<sup>7</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>は、有機スルホネートイオンを表す。)から選ばれる少なくとも1種のオニウム塩を含む酸発生剤、並びに、酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリに可溶となる樹脂を含有する実用的に優れた化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供するものである。

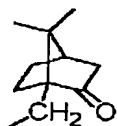
【0009】また、本発明は、式(Ia)

族基又はカンファー基を表す。Q<sup>6</sup>が、炭素数1～8のパーフルオロアルキル基を表す場合は、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>は、互

いに独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。Q<sup>3</sup>は水素原子を、Q<sup>4</sup>は炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。Q<sup>6</sup>が、炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～12の芳香族基又はカンファー基を表す場合は、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>は、互いに独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。Q<sup>3</sup> \*



(式中、Qは、記載のS<sup>+</sup>とともに環を完成する炭素数3～7の脂環式炭化水素基を表す。該脂環式炭化水素基は、ケトン基を有していてもよく、また該脂環式炭化水素基の少なくとも1個の-CH<sub>2</sub>-が酸素原子もしくは硫黄原子に置換されていてもよい。Q<sup>3</sup>は、水素原子を表し、Q<sup>4</sup>は炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表すか、又はQ<sup>3</sup>とQ<sup>4</sup>が隣接するCHC(O)基と一緒に2-オキシシクロアルキル基を表す。Q<sup>5</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>は有機スルホナートイオンを表す。) で示されるスルホニウム塩を提供する。ここで、カンファー基とは、下記の基をいう。



#### 【0011】

【発明の実施の形態】化学増幅型のレジスト組成物に用いられる酸発生剤は、その物質自体に、あるいはその物質を含むレジスト組成物に、光や電子線などの放射線を作用させることにより、その物質が分解して酸を発生するものである。本発明における組成物では、かかる酸発生剤として、前記式(I)で示されるスルホニウム塩及び前記式(I')で示されるスルホニウム塩から選ばれる少なくとも1種のスルホニウム塩と、前記式(IIa)で示されるトリフェニルスルホニウム塩及び前記式(IIb)で示されるジフェニルヨードニウム塩から選ばれる少なくとも1種のスルホニウム塩とを併用する。

【0012】式(I)において、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>は、互いに独立に炭素数1～6のアルキル基、又は炭素数3～10のシクロアルキル基であることができ、炭素数3以上の場合は、直鎖でも分岐していてもよい。具体的なアルキル基、シクロアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。また、式(I)において、Q<sup>3</sup>は水素原子を、Q<sup>4</sup>は炭素数1～6の直鎖もしくは分岐のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表すか、又はQ<sup>3</sup>とQ<sup>4</sup>が隣接するCHC(O)基と一緒に2-オキシシクロアルキル基を表すことができる。Q<sup>4</sup>における具体的なアルキル基、シクロアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。Q<sup>3</sup>とQ<sup>4</sup>が隣接するCHC(O)基と一緒に2-オキシシクロアルキル基を表すことができる場合、このような2-オキシシクロアルキル基としては、例えば2-オキシシクロヘキシル基、2-オキシシクロペンチル基、カンファー基などが挙げられる。

\*は水素原子を、Q<sup>4</sup>は炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を表すか、又はQ<sup>3</sup>とQ<sup>4</sup>が隣接するCHC(O)基と一緒に2-オキシシクロアルキル基を表す。) で示されるスルホニウム塩を提供する。

【0010】さらに、本発明は、式(I'a)

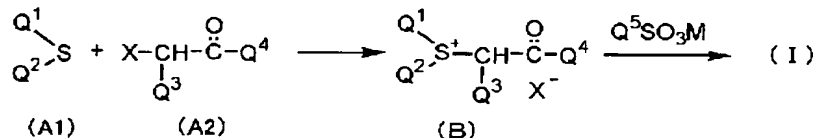
ーオキシシクロアルキル基を表すことができる。Q<sup>4</sup>における具体的なアルキル基、シクロアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。Q<sup>3</sup>とQ<sup>4</sup>が隣接するCHC(O)基と一緒に2-オキシシクロアルキル基を表すことができる場合、このような2-オキシシクロアルキル基としては、例えば2-オキシシクロヘキシル基、2-オキシシクロペンチル基、カンファー基などが挙げられる。

【0013】また、式(I)において、Q<sup>5</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>は有機スルホナートイオンを表す。ここで、Q<sup>5</sup>は、炭素数1～12程度の有機基であればよく、例えば炭素数1～8のパーフルオロアルキル基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～12の芳香族基、カンファー基であることができる。パーフルオロアルキル基に該当する具体例としては、トリフルオロメチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロオクチル基などが挙げられ、炭素数1～8のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基などが挙げられ、芳香族基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、メジチル基、ナフチル基などが挙げられる。

【0014】次に、式(I')において、Qは、記載のS<sup>+</sup>とともに環を完成する炭素数5～7の脂環式炭化水素基を表す。該脂環式炭化水素基は、ケトン基を有していてもよく、また該脂環式炭化水素基の少なくとも1個の-CH<sub>2</sub>-が酸素原子もしくは硫黄原子に置換されていてもよい。記載の硫黄原子とともに環を完成する炭素数5～7の脂環式炭化水素基としては、テトラヒドロチオフェン、チオキサン、ジチアン、テトラヒドロチオフェン-3-オン、テトラヒドロチオピラン-4-オンなどが挙げられる。これらのうち、式(I')で示される脂環式炭化水素基を有するスルホニウム塩が熱安定性の点で好ましい。該スルホニウム塩を用いると、ベーク温度(PEB温度)を上げることが可能となり、ラインエッジラフネスが良くなるので好ましい。

【0015】式(I')において、Q<sup>3</sup>は、水素原子を表し、Q<sup>4</sup>は炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～1

0のシクロアルキル基を表すか、又は $Q^3$ と $Q^4$ が隣接する $CHC(O)$ 基と一緒に2-オキシシクロアルキル基を表す。 $Q^5SO_3^-$ は有機スルホナートイオンを表す。 $Q^4$ における具体的なアルキル基、シクロアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。 $Q^3$ と $Q^4$ が隣接する $CHC(O)$ 基と一緒に2-オキシシクロアルキル基を表すことができる場合、このような2-オキシシクロアルキル基としては、例えば2-\*



【0018】式中、 $Q^1$ 、 $Q^2$ 、 $Q^3$ 、 $Q^4$ 及び $Q^5$ は先に定義したとおりであり、Xは臭素や沃素のようなハロゲンを表し、Mはナトリウム、カリウムのようなアルカリ金属、銀もしくは水素を表す。

【0019】すなわち、上記式(A1)に相当するスルフィド化合物に(A2)に相当するβ-ハロゲノケトンを作20用させて、上記式(B)に相当するスルホニウムハライドを生成させ、さらに式 $Q^5SO_3M$ に相当するスルホン酸金属塩もしくはスルホン酸を作用させることにより、式(I)で示されるスルホニウム塩を得ることができる。これらの反応は、適当な溶媒中、例えば、アセトン、アセトニトリル、ニトロメタンなどの溶媒中で行われる。式(A1)のスルフィド化合物は、式(A2)に相当するβ-ハロゲノケトンに対して、好ましくは0.7～1.5モル比用い、さらに好ましくは、0.8～1.1モル比用いる。また、式 $Q^5SO_3M$ に相当するスルホン酸金属塩もしくはスルホン酸は、式(B)のスルホニウムハライド生成のために用いた式(A1)のスルフィド化合物に対して、0.7～1.2モル比、好ましくは0.8～1.0モル比用いればよい。反応終了後は、生成したハロゲン化金属塩等を濾過等により除去し、次いで濃縮や再結晶等の後処理を施すことにより、式(I)のスルホニウム塩を得ることができる。

【0020】式(I')、(I'a)で示されるスルホニウム塩は、公知の方法に準じて製造することが可能である。例えば、D. N. Kevill et al., J. Am. Chem. Soc., Vol. 108, 1579-1585 (1986)に記載の方法を応用して製造することができる。

【0021】式(I)、(I')、(I'a)、(I'a)で示されるスルホニウム塩の具体的な例としては、次のような化合物を挙げることができる。

【0022】ジメチル(2-オキシプロピル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、ジメチル(2-オキシブチル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、ジメチル(2-オキシペンチル)スルホニ

\*オキシシクロヘキシル基、2-オキシシクロペンチル基、カンファー基などが挙げられる。

【0016】式(I)、(I'a)で示されるスルホニウム塩は、公知の方法に準じて製造することが可能である。例えば、J. V. Crivello et al., J. Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 17, 2877-2892 (1979)に記載の方法を応用して、次の反応スキームに従って製造することができる。

【0017】

ウム トリフルオロメタンスルホナート、ジメチル(2-オキシヘキシル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、ジメチル(2-オキシヘブチル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、ジメチル(2-オキシオクチル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、ジメチル(3-メチル-2-オキシブチル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、3,3-ジメチル-2-オキシブチル ジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、2-シクロヘキシル-2-オキシエチル ジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、2-シクロペンチル-2-オキシエチル ジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、

【0023】ジエチル(2-オキシプロピル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、ジエチル(2-オキシブチル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、ジエチル(2-オキシペンチル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、ジエチル(2-オキシヘキシル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、ジエチル(2-オキシヘブチル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、ジエチル(2-オキシオクチル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、ジエチル(3-メチル-2-オキシブチル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、2-シクロヘキシル-2-オキシエチル ジエチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、2-シクロペンチル-2-オキシエチル ジエチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、

【0024】ジブチル(2-オキシプロピル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、ジブチル(2-オキシブチル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、ジブチル(2-オキシペンチル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、ジブチル(2

ーオキソヘキシル) スルホニウム トリフルオロメタン  
スルホナート、ジブチル (2-オキソヘブチル) スルホ  
ニウム トリフルオロメタンスルホナート、ジブチル

(2-オキソオクチル) スルホニウム トリフルオロメ  
タンスルホナート、ジブチル (3-メチル-2-オキシ  
ブチル) スルホニウム トリフルオロメタンスルホナ  
ート、ジブチル (3,3-ジメチル-2-オキシブチル) ス  
ルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、ジブチ  
ル (2-シクロヘキシル-2-オキソエチル) スルホ  
ニウム トリフルオロメタンスルホナート、ジブチル  
(2-シクロペンチル-2-オキソエチル) スルホニ  
ウム トリフルオロメタンスルホナート、ジイソプロピ  
ル (2-オキシプロピル) スルホニウム トリフルオロ  
メタンスルホナート、ジイソプロピル (2-オキシブチ  
ル) スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、  
ジイソプロピル (2-オキシペンチル) スルホニウム  
トリフルオロメタンスルホナート、ジイソプロピル (2  
-オキソヘキシル) スルホニウム トリフルオロメタン  
スルホナート、ジイソプロピル (2-オキソヘブチル)  
スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、ジイ  
ソプロピル (2-オキソオクチル) スルホニウム トリ  
フルオロメタンスルホナート、ジイソプロピル (3-メ  
チル-2-オキシブチル) スルホニウム トリフルオロ  
メタンスルホナート、

【0025】 3,3-ジメチル-2-オキシブチル ジ  
イソプロピル スルホニウム トリフルオロメタンスル  
ホナート、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル ジ  
イソプロピルスルホニウム トリフルオロメタンスルホ  
ナート、2-シクロペンチル-2-オキソエチル ジイ  
ソプロピルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナ  
ート、tert-ブチル メチル (2-オキシプロピ  
ル) スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、  
tert-ブチル メチル (2-オキシブチル) スルホ  
ニウム トリフルオロメタンスルホナート、tert-  
ブチル メチル (2-オキシペンチル) スルホニウム  
トリフルオロメタンスルホナート、tert-ブチル  
メチル (2-オキソヘキシル) スルホニウム トリフル  
オロメタンスルホナート、tert-ブチル メチル  
(2-オキソヘブチル) スルホニウム トリフルオロメ  
タンスルホナート、tert-ブチル メチル (2-オ  
キシオクチル) スルホニウム トリフルオロメタンスル  
ホナート、tert-ブチル メチル (3-メチル-2  
-オキシブチル) スルホニウム トリフルオロメタン  
スルホナート、tert-ブチル (3,3-ジメチル-2  
-オキシブチル) メチル スルホニウム トリフルオ  
ロメタンスルホナート、tert-ブチル (2-シク  
ロヘキシル-2-オキソエチル) メチルスルホニウム  
トリフルオロメタンスルホナート、tert-ブチル  
(2-シクロペンチル-2-オキソエチル) メチル  
スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート、

【0026】 シクロヘキシル メチル (2-オキシプロ  
ピル) スルホニウム トリフルオロメタンスルホナ  
ート、シクロヘキシル メチル (2-オキシブチル) スル  
ホニウム トリフルオロメタンスルホナート、シクロヘ  
キシル メチル (2-オキシペンチル) スルホニウム  
トリフルオロメタンスルホナート、シクロヘキシル メ  
チル (2-オキソヘキシル) スルホニウム トリフルオ  
ロメタンスルホナート、シクロヘキシル メチル (2-  
オキソヘブチル) スルホニウム トリフルオロメタン  
スルホナート、シクロヘキシル メチル (2-オキシオク  
チル) スルホニウム トリフルオロメタンスルホナ  
ート、シクロヘキシル メチル (3-メチル-2-オキシ  
ブチル) スルホニウム トリフルオロメタンスルホナ  
ート、シクロヘキシル (3,3-ジメチル-2-オキシブ  
チル) メチル スルホニウム トリフルオロメタン  
スルホナート、シクロヘキシル (2-シクロヘキシル-  
2-オキソエチル) メチルスルホニウム トリフルオ  
ロメタンスルホナート、シクロヘキシル (2-シクロ  
ペンチル-2-オキソエチル) メチルスルホニウム  
トリフルオロメタンスルホナート、

【0027】 2-オキシプロピル チアシクロペンタニ  
ウム トリフルオロメタンスルホナート、2-オキシブ  
チル チアシクロペンタニウム トリフルオロメタン  
スルホナート、2-オキシペンチル チアシクロペンタニ  
ウム トリフルオロメタンスルホナート、2-オキソヘ  
キシル チアシクロペンタニウム トリフルオロメタン  
スルホナート、2-オキソヘブチル チアシクロペンタ  
ニウム トリフルオロメタンスルホナート、2-オキシ  
オクチル チアシクロペンタニウム トリフルオロメタ  
ンスルホナート、3-メチル-2-オキシブチル チア  
シクロペンタニウム トリフルオロメタンスルホナ  
ート、3,3-ジメチル-2-オキシブチル チアシクロ  
ペンタニウム トリフルオロメタンスルホナート、

【0028】 2-シクロヘキシル-2-オキソエチル  
チアシクロペンタニウム トリフルオロメタンスルホ  
ナート、2-シクロペンチル-2-オキソエチル チアシ  
クロペンタニウム トリフルオロメタンスルホナート、  
2-オキシプロピル チアシクロヘキサニウム トリフ  
ルオロメタンスルホナート、2-オキシブチル チアシ  
クロヘキサニウム トリフルオロメタンスルホナート、  
2-オキシペンチル チアシクロヘキサニウム トリフ  
ルオロメタンスルホナート、2-オキソヘキシル チア  
シクロヘキサニウム トリフルオロメタンスルホナ  
ート、2-オキソヘブチル チアシクロヘキサニウム ト  
リフルオロメタンスルホナート、2-オキシオクチル  
チアシクロヘキサニウム トリフルオロメタンスルホ  
ナート、3-メチル-2-オキシブチル チアシクロヘキ  
サニウム トリフルオロメタンスルホナート、3,3-  
ジメチル-2-オキシブチル チアシクロヘキサニウム  
トリフルオロメタンスルホナート、

【0029】2-シクロヘキシル-2-オキソエチル  
チアシクロヘキサニウム トリフルオロメタンスルホナ  
ート、2-シクロペンチル-2-オキソエチル チアシ  
クロヘキサニウム トリフルオロメタンスルホナート、  
2-オキソプロピル (1, 4-チオキサニウム) ト  
リフルオロメタンスルホナート、2-オキソブチル

(1, 4-チオキサニウム) トリフルオロメタンスル  
ホナート、2-オキソペンチル (1, 4-チオキサニ  
ウム) トリフルオロメタンスルホナート、2-オキシ  
ヘキシル (1, 4-チオキサニウム) トリフルオロ  
メタンスルホナート、2-オキソヘプチル (1, 4-  
チオキサニウム) トリフルオロメタンスルホナート、  
2-オキソオクチル (1, 4-チオキサニウム) ト  
リフルオロメタンスルホナート、3-メチル-2-オキ  
ソブチル (1, 4-チオキサニウム) トリフルオロ  
メタンスルホナート、3, 3-ジメチル-2-オキソブ  
チル (1, 4-チオキサニウム) トリフルオロメタ  
ンスルホナート、

【0030】2-シクロヘキシル-2-オキソエチル  
(1, 4-チオキサニウム) トリフルオロメタンスル  
ホナート、2-シクロペンチル-2-オキソエチル  
(1, 4-チオキサニウム) トリフルオロメタンスル  
ホナート、2-オキソプロピル (4-オキソチアシク  
ロヘキサニウム) トリフルオロメタンスルホナート、  
2-オキソブチル (4-オキソチアシクロヘキサニウ  
ム) トリフルオロメタンスルホナート、2-オキソペ  
ンチル (4-オキソチアシクロヘキサニウム) トリ  
フルオロメタンスルホナート、2-オキソヘキシル

(4-オキソチアシクロヘキサニウム) トリフルオロ  
メタンスルホナート、2-オキソヘプチル (4-オキ  
ソチアシクロヘキサニウム) トリフルオロメタンスル  
ホナート、2-オキソオクチル (4-オキソチアシク  
ロヘキサニウム) トリフルオロメタンスルホナート、  
3-メチル-2-オキソブチル (4-オキソチアシク  
ロヘキサニウム) トリフルオロメタンスルホナート、  
3, 3-ジメチル-2-オキソブチル (4-オキソチ  
アシクロヘキサニウム) トリフルオロメタンスルホナ  
ート、

【0031】2-シクロヘキシル-2-オキソエチル  
(4-オキソチアシクロヘキサニウム) トリフルオロ  
メタンスルホナート、2-シクロペンチル-2-オキシ  
エチル (4-オキソチアシクロヘキサニウム) トリ  
フルオロメタンスルホナート、2-オキソプロピル

(1, 4-ジチアニウム) トリフルオロメタンスルホ  
ナート、2-オキソブチル (1, 4-ジチアニウム)

トリフルオロメタンスルホナート、2-オキソペンチ  
ル (1, 4-ジチアニウム) トリフルオロメタンスル  
ホナート、2-オキソヘキシル (1, 4-ジチアニ  
ウム) トリフルオロメタンスルホナート、2-オキシ  
ヘプチル (1, 4-ジチアニウム) トリフルオロメ

タンスルホナート、2-オキソオクチル (1, 4-ジ  
チアニウム) トリフルオロメタンスルホナート、3-  
メチル-2-オキソブチル (1, 4-ジチアニウム)

トリフルオロメタンスルホナート、3, 3-ジメチル  
-2-オキソブチル (1, 4-ジチアニウム) トリ  
フルオロメタンスルホナート、

【0032】2-シクロヘキシル-2-オキソエチル  
(1, 4-ジチアニウム) トリフルオロメタンスルホ  
ナート、2-シクロペンチル-2-オキソエチル

(1, 4-ジチアニウム) トリフルオロメタンスルホ  
ナート、2-オキソシクロヘキシル チアシクロペンタ  
ニウム トリフルオロメタンスルホナート、ジメチル  
(2-オキソプロピル) スルホニウム パーフルオロブ  
タンスルホナート、ジメチル (2-オキソブチル) スル  
ホニウム パーフルオロブタンスルホナート、ジメチル  
(2-オキソペンチル) スルホニウム パーフルオロブ  
タンスルホナート、ジメチル (2-オキソヘキシル) ス  
ルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、ジメチ  
ル (2-オキソヘプチル) スルホニウム パーフルオロ  
ブタンスルホナート、ジメチル (2-オキソオクチル)  
スルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、ジメ  
チル (3-メチル-2-オキソブチル) スルホニウム  
パーフルオロブタンスルホナート、3, 3-ジメチル-  
2-オキソブチル ジメチルスルホニウム パーフルオ  
ロブタンスルホナート、

【0033】2-シクロヘキシル-2-オキソエチル  
ジメチルスルホニウム パーフルオロブタンスルホナ  
ート、2-シクロペンチル-2-オキソエチル ジメチル  
スルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、ジ  
エチル (2-オキソプロピル) スルホニウム パーフルオ  
ロブタンスルホナート、ジエチル (2-オキソブチル)  
スルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、ジ  
エチル (2-オキソペンチル) スルホニウム パーフルオ  
ロブタンスルホナート、ジエチル (2-オキソヘキシ  
ル) スルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、  
ジエチル (2-オキソヘプチル) スルホニウム パーフ  
ルオロブタンスルホナート、ジエチル (2-オキソオク  
チル) スルホニウム パーフルオロブタンスルホナ  
ート、ジエチル (3-メチル-2-オキソブチル) スルホ  
ニウム パーフルオロブタンスルホナート、3, 3-ジ  
メチル-2-オキソブチル ジエチルスルホニウム パ  
ーフルオロブタンスルホナート、

【0034】2-シクロヘキシル-2-オキソエチル  
ジエチルスルホニウム パーフルオロブタンスルホナ  
ート、2-シクロペンチル-2-オキソエチル ジエチル  
スルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、ジ  
ブチル (2-オキソプロピル) スルホニウム パーフルオ  
ロブタンスルホナート、ジブチル (2-オキソブチル)  
スルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、ジ  
ブチル (2-オキソペンチル) スルホニウム パーフルオ



10

20

40

【 0 0 3 9 】 2-オキソプロピル チアシクロヘキサニウム パーフルオロブタンスルホナート、2-オキソブチル チアシクロヘキサニウム パーフルオロブタンスルホナート、2-オキソペンチル チアシクロヘキサニウム パーフルオロブタンスルホナート、2-オキソヘキシル チアシクロヘキサニウム パーフルオロブタンスルホナート、2-オキソヘプチル チアシクロヘキサニウム パーフルオロブタンスルホナート、2-オキソオクチル チアシクロヘキサニウム パーフルオロブタンスルホナート、3-メチル-2-オキソブチル チアシクロヘキサニウム パーフルオロブタンスルホナート、3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロ

パーフルオロブタンシルホナート、2-オキソパンチ  
レ (1, 4-ジチアニウム) パーフルオロブタン  
シルホナート、2-オキソヘキシル (1, 4-ジチアニ  
ウム) パーフルオロブタンシルホナート、2-オキソ

【0045】2-シクロヘキシル-2-オキソエチル  
ジエチルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホナ  
ート、2-シクロペンチル-2-オキソエチル ジエチ  
ルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホナート、  
ジブチル(2-オキソプロピル)スルホニウム パーフル  
オロオクタンスルホナート、ジブチル(2-オキソブ  
チル)スルホニウム パーフルオロオクタンスルホナ



ルホナート、2-オキソブチル (1, 4-ジチアニウム) パーフルオロオクタンスルホナート、2-オキソペンチル (1, 4-ジチアニウム) パーフルオロオクタンスルホナート、2-オキソヘキシル (1, 4-ジチアニウム) パーフルオロオクタンスルホナート、2-オキソヘプチル (1, 4-ジチアニウム) パーフルオロオクタンスルホナート、2-オキソオクチル

(1, 4-ジチアニウム) パーフルオロオクタンシル  
ホナート、3-メチル-2-オキシブチル (1, 4-  
ジチアニウム) パーフルオロオクタンシルホナート、  
3, 3-ジメチル-2-オキシブチル (1, 4-ジチ  
アニウム) パーフルオロオクタンシルホナート、

【0054】2-シクロヘキシル-2-オキソエチル  
(1, 4-ジチアニウム) パーフルオロオクタンスル  
ホナート、2-シクロペンチル-2-オキソエチル

(1, 4-ジチアニウム) パーフルオロオクタンスルホナート、2-オキシシクロヘキシル チアシクロペンタニウム パーフルオロオクタンスルホナート、ジメチル (2-オキソプロピル) スルホニウム ブタンシルホ

ナート、ジメチル（２－オキソブチル）スルホニウム  
ブタンスルホナート、ジメチル（２－オキソペンチル）  
スルホニウム ブタンスルホナート、ジメチル（２－オ  
キソヘキシル）スルホニウム ブタンスルホナート、ジ  
メチル（２－オキソヘプチル）スルホニウム ブタン  
スルホナート、ジメチル（２－オキソオクチル）スルホ  
ニウム ブタンスルホナート、ジメチル（３－メチルー  
２－オキソブチル）スルホニウム ブタンスルホナート、  
３，３－ジメチルー２－オキソブチル ジメチルスルホ  
ニウム ブタンスルホナート。

30 【0055】 2-シクロヘキシル-2-オキソエチル  
ジメチルスルホニウム ブタンスルホナート、 2-シク  
ロペンチル-2-オキソエチル ジメチルスルホニウム  
ブタンスルホナート、 ジエチル (2-オキソプロピ

ル) スルホニウム ブタンスルホナート、ジエチル (2-オキシブチル) スルホニウム ブタンスルホナート、ジエチル (2-オキシペンチル) スルホニウム ブタンスルホナート、ジエチル (2-オキシヘキシル) スルホニウム ブタンスルホナート、ジエチル (2-オキシヘプチル) スルホニウム ブタンスルホナート、ジエチル

(2-オキソオクチル) スルホニウム プタンスルホナート、ジエチル (3-メチル-2-オキソブチル) スルホニウム プタンスルホナート、3,3-ジメチル-2-オキソブチル ジエチルスルホニウム プタンスルホナート。

【0056】 2-シクロヘキシル-2-オキソエチル  
ジエチルスルホニウム ブタンスルホナート、2-シク  
ロパンチル-2-オキソエチル ジエチルスルホニウム  
ブタンスルホナート、ジブチル(2-オキソプロピ  
ル)スルホニウム ブタンスルホナート、ジブチル(2  
-オキソブチル)スルホニウム ブタンスルホナート、

50

ジブチル (2-オキソペンチル) スルホニウム ブタン  
スルホナート、ジブチル (2-オキソヘキシル) スルホ  
ニウム ブタンスルホナート、ジブチル (2-オキソヘ  
プチル) スルホニウム ブタンスルホナート、ジブチル  
(2-オキソオクチル) スルホニウム ブタンスルホナ  
ート、ジブチル (3-メチル-2-オキソブチル) スル  
ホニウム ブタンスルホナート、ジブチル (3,3-ジ  
メチル-2-オキソブチル) スルホニウム ブタンスルホ  
ナート、ジブチル (2-シクロヘキシル-2-オキソエ  
チル) スルホニウム ブタンスルホナート、ジブチル 10  
(2-シクロペンチル-2-オキソエチル) スルホニ  
ウム ブタンスルホナート、ジイソプロピル (2-オキ  
ソプロピル) スルホニウム ブタンスルホナート、ジイ  
ソプロピル (2-オキソブチル) スルホニウム ブタン  
スルホナート、ジイソプロピル (2-オキソペンチル)  
スルホニウム ブタンスルホナート、ジイソプロピル  
(2-オキソヘキシル) スルホニウム ブタンスルホナ  
ート、ジイソプロピル (2-オキソヘプチル) スルホ  
ニウム ブタンスルホナート、ジイソプロピル (2-オキ  
ソオクチル) スルホニウム ブタンスルホナート、ジイ 20  
ソプロピル (3-メチル-2-オキソブチル) スルホニ  
ウム ブタンスルホナート、3,3-ジメチル-2-オキ  
ソブチル ジイソプロピル スルホニウム ブタンスル  
ホナート、

【0057】 2-シクロヘキシル-2-オキソエチル  
ジイソプロピルスルホニウム ブタンスルホナート、2  
-シクロペンチル-2-オキソエチル ジイソプロピル  
スルホニウム ブタンスルホナート、tert-ブチル  
メチル (2-オキソプロピル) スルホニウム ブタン  
スルホナート、tert-ブチル メチル (2-オキソ 30  
ブチル) スルホニウム ブタンスルホナート、tert  
-ブチル メチル (2-オキソペンチル) スルホニウム  
ブタンスルホナート、tert-ブチル メチル (2  
-オキソヘキシル) スルホニウム ブタンスルホナ  
ート、tert-ブチル メチル (2-オキソヘプチル)  
スルホニウム ブタンスルホナート、tert-ブチル  
メチル (2-オキソオクチル) スルホニウム ブタン  
スルホナート、tert-ブチル メチル (3-メチル  
-2-オキソブチル) スルホニウム ブタンスルホナ  
ート、tert-ブチル (3,3-ジメチル-2-オキシ 40  
ブチル) メチル スルホニウム ブタンスルホナ  
ート、tert-ブチル (2-シクロヘキシル-2-オ  
キソエチル) メチルスルホニウム ブタンスルホナ  
ート、tert-ブチル (2-シクロペンチル-2-オ  
キソエチル) メチルスルホニウム ブタンスルホナ  
ート、

【0058】 シクロヘキシル メチル (2-オキソプロ  
ピル) スルホニウム ブタンスルホナート、シクロヘキ  
シル メチル (2-オキソブチル) スルホニウム ブタ  
ンスルホナート、シクロヘキシル メチル (2-オキシ 50

ペンチル) スルホニウム ブタンスルホナート、シクロ  
ヘキシル メチル (2-オキソヘキシル) スルホニウム  
ブタンスルホナート、シクロヘキシル メチル (2-  
オキソヘプチル) スルホニウム ブタンスルホナート、  
シクロヘキシル メチル (2-オキソオクチル) スルホ  
ニウム ブタンスルホナート、シクロヘキシル メチル  
(3-メチル-2-オキソブチル) スルホニウム ブタ  
ンスルホナート、シクロヘキシル (3,3-ジメチル  
2-オキソブチル) メチル スルホニウム ブタンス  
ルホナート、シクロヘキシル (2-シクロヘキシル-  
2-オキソエチル) メチルスルホニウム ブタンスル  
ホナート、シクロヘキシル (2-シクロペンチル-2-  
オキソエチル) メチルスルホニウム ブタンスルホ  
ナート、2-オキソプロピル チアシクロペンタニウム  
ブタンスルホナート、2-オキソブチル チアシクロ  
ペンタニウム ブタンスルホナート、2-オキソペンチ  
ル チアシクロペンタニウム ブタンスルホナート、2-  
オキソヘキシル チアシクロペンタニウム ブタンス  
ルホナート、2-オキソヘプチル チアシクロペンタニ  
ウム ブタンスルホナート、2-オキソオクチル チア 20  
シクロペンタニウム ブタンスルホナート、3-メチル  
-2-オキソブチル チアシクロペンタニウム ブタン  
スルホナート、3,3-ジメチル-2-オキソブチル  
チアシクロペンタニウム ブタンスルホナート、

【0059】 2-シクロヘキシル-2-オキソエチル  
チアシクロペンタニウム ブタンスルホナート、2-シ  
クロペンチル-2-オキソエチル チアシクロペンタニ  
ウム ブタンスルホナート、2-オキソプロピル チア  
シクロヘキサニウム ブタンスルホナート、2-オキシ  
ブチル チアシクロヘキサニウム ブタンスルホナ  
ート、2-オキソペンチル チアシクロヘキサニウム  
ブタンスルホナート、2-オキソヘキシル チアシクロヘ  
キサニウム ブタンスルホナート、2-オキソヘプチル  
チアシクロヘキサニウム ブタンスルホナート、2-  
オキソオクチル チアシクロヘキサニウム ブタンスル  
ホナート、3-メチル-2-オキソブチル チアシクロ  
ヘキサニウム ブタンスルホナート、3,3-ジメチル  
-2-オキソブチル チアシクロヘキサニウム ブタン  
スルホナート、

【0060】 2-シクロヘキシル-2-オキソエチル  
チアシクロヘキサニウム ブタンスルホナート、2-シ  
クロペンチル-2-オキソエチル チアシクロヘキサニ  
ウム ブタンスルホナート、2-オキソプロピル  
(1,4-チオキサニウム) ブタンスルホナート、2-  
オキソブチル (1,4-チオキサニウム) ブタン  
スルホナート、2-オキソペンチル (1,4-チオキ  
サニウム) ブタンスルホナート、2-オキソヘキシル  
(1,4-チオキサニウム) ブタンスルホナート、  
2-オキソヘプチル (1,4-チオキサニウム) ブ  
タンスルホナート、2-オキソオクチル (1,4-チ 50



ヘプチル　チアシクロペンタニウム　p-トルエンシル  
ホナート　2-オキソオクチル　チアシクロペンタニウム

ム p-トルエンスルホナート、3-メチル-2-オキソブチル チアシクロペンタニウム p-トルエンスルホナート、3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペンタニウム p-トルエンスルホナート、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル チアシクロペンタニウム p-トルエンスルホナート、2-シクロペンチル-2-オキソエチル チアシクロペンタニウム p-トルエンスルホナート、2-オキソプロピル チアシクロヘキサニウム p-トルエンスルホナート、2-オキソブチル チアシクロヘキサニウム p-トルエンスルホナート、2-オキソペンチル チアシクロヘキサニウム p-トルエンスルホナート、2-オキソヘキシル チアシクロヘキサニウム p-トルエンスルホナート、2-オキソヘプチル チアシクロヘキサニウム p-トルエンスルホナート、2-オキソオクチル チアシクロヘキサニウム p-トルエンスルホナート、3-メチル-2-オキソブチル チアシクロヘキサニウム p-トルエンスルホナート、3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロヘキサニウム p-トルエンスルホナート、

【0069】 2-シクロヘキシル-2-オキシエチル  
チアシクロヘキサニウム p-トルエンシルホナート、  
2-シクロペンチル-2-オキシエチル チアシクロヘ  
キサニウム p-トルエンシルホナート、2-オキシプロ  
ピル (1, 4-チオキサニウム) p-トルエンシル  
ホナート、2-オキシブチル (1, 4-チオキサニ  
ウム) p-トルエンシルホナート、2-オキソペンチ  
ル (1, 4-チオキサニウム) p-トルエンシルホ  
ナート、2-オキシヘキシル (1, 4-チオキサニウ  
ム) p-トルエンシルホナート、2-オキソヘブチル  
(1, 4-チオキサニウム) p-トルエンシルホナ  
ート、2-オキソオクチル (1, 4-チオキサニウ  
ム) p-トルエンシルホナート、3-メチル-2-オ  
キシブチル (1, 4-チオキサニウム) p-トルエン  
シルホナート、3,3-ジメチル-2-オキシブチル  
(1, 4-チオキサニウム) p-トルエンシルホナ  
ート。

【0070】 2-シクロヘキシル-2-オキソエチル  
(1, 4-チオキサニウム) p-トルエンスルホナート、2-シクロペンチル-2-オキソエチル (1, 4-チオキサニウム) p-トルエンスルホナート、2-オキソプロピル (4-オキシチアシクロヘキサニウム) p-トルエンスルホナート、2-オキソブチル (4-オキシチアシクロヘキサニウム) p-トルエンスルホナート、2-オキソペンチル (4-オキシチアシクロヘキサニウム) p-トルエンスルホナート、2-オキソヘキシル (4-オキシチアシクロヘキサニウム) p-トルエンスルホナート、2-オキソヘプチル

(4-オキソチアシクロヘキサニウム) p-トルエン  
スルホナート、2-オキソオクチル (4-オキソチ  
アシクロヘキサニウム) p-トルエンスルホナート、  
3-メチル-2-オキソブチル (4-オキソチアシク  
ロヘキサニウム) p-トルエンスルホナート、3,3  
-ジメチル-2-オキソブチル (4-オキソチアシク  
ロヘキサニウム) p-トルエンスルホナート、

【0071】2-シクロヘキシル-2-オキソエチル  
(4-オキソチアシクロヘキサニウム) p-トルエン  
スルホナート、2-シクロペンチル-2-オキソエチル 10  
(4-オキソチアシクロヘキサニウム) p-トルエン  
スルホナート、2-オキソプロピル (1, 4-ジチ  
アニウム) p-トルエンスルホナート、2-オキソブ  
チル (1, 4-ジチアニウム) p-トルエンスルホ  
ナート、2-オキソペンチル (1, 4-ジチアニウ  
ム) p-トルエンスルホナート、2-オキソヘキシル  
(1, 4-ジチアニウム) p-トルエンスルホナ  
ート、2-オキソヘプチル (1, 4-ジチアニウム)  
p-トルエンスルホナート、2-オキソオクチル  
(1, 4-ジチアニウム) p-トルエンスルホナ  
ート、3-メチル-2-オキソブチル (1, 4-ジチア  
ニウム) p-トルエンスルホナート、3,3-ジメチ  
ル-2-オキソブチル (1, 4-ジチアニウム) p  
-トルエンスルホナート、2-シクロヘキシル-2-オ  
キソエチル (1, 4-ジチアニウム) p-トルエン  
スルホナート、2-シクロペンチル-2-オキソエチル  
(1, 4-ジチアニウム) p-トルエンスルホナ  
ート、2-オキソシクロヘキシル チアシクロペンタニウ  
ム p-トルエンスルホナート、

【0072】ジメチル (2-オキソプロピル) スルホニ 30  
ウム カンファースルホナート、ジメチル (2-オキシ  
ブチル) スルホニウム カンファースルホナート、ジメ  
チル (2-オキソペンチル) スルホニウム カンファ  
ースルホナート、ジメチル (2-オキソヘキシル) スルホ  
ニウム カンファースルホナート、ジメチル (2-オキ  
ソヘプチル) スルホニウム カンファースルホナート、  
ジメチル (2-オキソオクチル) スルホニウム カンフ  
ァースルホナート、ジメチル (3-メチル-2-オキシ  
ブチル) スルホニウム カンファースルホナート、3,  
3-ジメチル-2-オキソブチル ジメチルスルホニウ 40  
ム カンファースルホナート、2-シクロヘキシル-2  
-オキソエチル ジメチルスルホニウム カンファ  
ースルホナート、2-シクロペンチル-2-オキソエチル  
ジメチルスルホニウム カンファースルホナート、ジ  
エチル (2-オキソプロピル) スルホニウム カンファ  
ースルホナート、ジエチル (2-オキソブチル) スルホニ  
ウム カンファースルホナート、ジエチル (2-オキシ  
ペンチル) スルホニウム カンファースルホナート、ジ  
エチル (2-オキソヘキシル) スルホニウム カンファ  
ースルホナート、ジエチル (2-オキソヘプチル) スル 50

ホニウム カンファースルホナート、ジエチル (2-オ  
キシオクチル) スルホニウム カンファースルホナ  
ート、ジエチル (3-メチル-2-オキソブチル) スルホ  
ニウム カンファースルホナート、

【0073】3,3-ジメチル-2-オキソブチル ジ  
エチルスルホニウム カンファースルホナート、2-シ  
クロヘキシル-2-オキソエチル ジエチルスルホニウ  
ム カンファースルホナート、2-シクロペンチル-2  
-オキソエチル ジエチルスルホニウム カンファ  
ースルホナート、ジブチル (2-オキソプロピル) スルホニ  
ウム カンファースルホナート、ジブチル (2-オキシ  
ブチル) スルホニウム カンファースルホナート、ジブ  
チル (2-オキソペンチル) スルホニウム カンファ  
ースルホナート、ジブチル (2-オキソヘキシル) スルホ  
ニウム カンファースルホナート、ジブチル (2-オキ  
ソヘプチル) スルホニウム カンファースルホナート、  
ジブチル (2-オキソオクチル) スルホニウム カンフ  
ァースルホナート、ジブチル (3-メチル-2-オキシ  
ブチル) スルホニウム カンファースルホナート、ジブ  
チル (3,3-ジメチル-2-オキソブチル) スルホニウ  
ム カンファースルホナート、ジブチル (2-シクロヘ  
キシル-2-オキソエチル) スルホニウム カンファ  
ースルホナート、ジブチル (2-シクロペンチル-2-  
オキソエチル) スルホニウム カンファースルホナ  
ート、

【0074】ジイソプロピル (2-オキソプロピル) ス  
ルホニウム カンファースルホナート、ジイソプロピル  
(2-オキソブチル) スルホニウム カンファースルホ  
ナート、ジイソプロピル (2-オキソペンチル) スルホ  
ニウム カンファースルホナート、ジイソプロピル (2  
-オキソヘキシル) スルホニウム カンファースルホナ  
ート、ジイソプロピル (2-オキソヘプチル) スルホニ  
ウム カンファースルホナート、ジイソプロピル (2-  
オキソオクチル) スルホニウム カンファースルホナ  
ート、ジイソプロピル (3-メチル-2-オキソブチル)  
スルホニウム カンファースルホナート、3,3-ジメ  
チル-2-オキソブチル ジイソプロピル スルホニウム  
カンファースルホナート、2-シクロヘキシル-2-  
オキソエチル ジイソプロピルスルホニウム カンファ  
ースルホナート、2-シクロペンチル-2-オキソエチ  
ル ジイソプロピルスルホニウム カンファースルホナ  
ート、

【0075】tert-ブチル メチル (2-オキソプ  
ロピル) スルホニウム カンファースルホナート、te  
rt-ブチル メチル (2-オキソブチル) スルホニウ  
ム カンファースルホナート、tert-ブチル メチ  
ル (2-オキソペンチル) スルホニウム カンファ  
ースルホナート、tert-ブチル メチル (2-オキソヘ  
キシル) スルホニウム カンファースルホナート、te  
rt-ブチル メチル (2-オキソヘプチル) スルホニ



【 0 0 7 7 】 2-シクロヘキシル-2-オキソエチル  
チアシクロペンタニウム カンファースルホナート、 2-  
シクロペンチル-2-オキソエチル チアシクロペン  
タニウム カンファースルホナート、 2-オキソプロピ  
ル チアシクロヘキサニウム カンファースルホナ  
ート、 2-オキソブチル チアシクロヘキサニウム カン  
ファースルホナート、 2-オキソペンチル チアシクロ  
ヘキサニウム カンファースルホナート、 2-オキソヘ  
キシル チアシクロヘキサニウム カンファースルホナ  
ート、 2-オキソヘプチル チアシクロヘキサニウム

カンファースルホナート、2-オキソオクチル チアシクロヘキサニウム カンファースルホナート、3-メチルー2-オキソブチル チアシクロヘキサニウム カンファースルホナート、3,3-ジメチルー2-オキソブチル チアシクロヘキサニウム カンファースルホナート、

【0078】2-シクロヘキシル-2-オキシエチル  
チアシクロヘキサニウム カンファースルホナート、2-  
シクロペンチル-2-オキシエチル チアシクロヘキサ  
ニウム カンファースルホナート、2-オキシプロピ  
ル (1, 4-チオキサニウム) カンファースルホナ  
ート、2-オキシブチル (1, 4-チオキサニウム)  
カンファースルホナート、2-オキシペンチル  
(1, 4-チオキサニウム) カンファースルホナ  
ート、2-オキシヘキシル (1, 4-チオキサニウム)  
カンファースルホナート、2-オキシヘプチル  
(1, 4-チオキサニウム) カンファースルホナ  
ート、2-オキシオクチル (1, 4-チオキサニウム)  
カンファースルホナート、3-メチル-2-オキシブ  
チル (1, 4-チオキサニウム) カンファースルホ  
ナート、3,3-ジメチル-2-オキシブチル (1,  
4-チオキサニウム) カンファースルホナート、

【0079】2-シクロヘキシル-2-オキソエチル  
(1, 4-チオキサニウム) カンファースルホナート、2-シクロペンチル-2-オキソエチル (1, 4-チオキサニウム) カンファースルホナート、2-オキソプロピル (4-オキソチアシクロヘキサニウム) カンファースルホナート、2-オキソブチル (4-オキソチアシクロヘキサニウム) カンファースルホナート、2-オキソペンチル (4-オキソチアシクロヘキサニウム) カンファースルホナート、2-オキソヘキシル (4-オキソチアシクロヘキサニウム) カンファースルホナート、2-オキソヘプチル (4-オキソチアシクロヘキサニウム) カンファースルホナート、2-オキソオクチル (4-オキソチアシクロヘキサニウム) カンファースルホナート、3-メチル-2-オキソブチル (4-オキソチアシクロヘキサニウム) カンファースルホナート、3,3-ジメチル-2-オキソブチル (4-オキソチアシクロヘキサニウム) カンファースルホナート、

【0080】 2-シクロヘキシル-2-オキソエチル  
(4-オキソチアシクロヘキサニウム) カンファースルホナート、2-シクロペンチル-2-オキソエチル  
(4-オキソチアシクロヘキサニウム) カンファースルホナート、2-オキソプロピル (1, 4-ジチアニウム) カンファースルホナート、2-オキソブチル  
(1, 4-ジチアニウム) カンファースルホナート、2-オキソペンチル (1, 4-ジチアニウム) カンファースルホナート、2-オキソヘキシル (1, 4-ジチアニウム) カンファースルホナート、2-オキソ

ヘプチル (1, 4-ジチアニウム) カンファースル  
ホナート、2-オキシオクチル (1, 4-ジチアニウ  
ム) カンファースルホナート、3-メチル-2-オキ  
ソブチル (1, 4-ジチアニウム) カンファースル  
ホナート、3, 3-ジメチル-2-オキシブチル

(1, 4-ジチアニウム) カンファースルホナート、  
2-シクロヘキシル-2-オキソエチル (1, 4-ジ  
チアニウム) カンファースルホナート、2-シクロペ  
ンチル-2-オキソエチル (1, 4-ジチアニウム)

カンファースルホナート  
2-オキシシクロヘキシル チアシクロペンタニウム  
カンファースルホナートなど。

【0081】式(I)又は式(I')で示されるスルホ  
ニウム塩は、レジスト組成物に添加することにより、ラ  
インエッジラフネスが向上するという効果を有する。本  
発明におけるレジスト組成物では、酸発生剤として、か  
かる式(I)で示されるスルホニウム塩及び式(I')  
で示されるスルホニウム塩から選ばれるスルホニウム塩  
とともに、式(IIa)で示されるトリフェニルスルホ  
ニウム塩及び(IIb)で示されるジフェニルヨードニウム  
塩から選ばれる少なくとも1種のオニウム塩が用いられ  
る。かかるオニウム塩系酸発生剤を併用することによ  
り、式(I)又は式(I')のスルホニウム塩系酸発生  
剤を単独で用いた場合に比べ、感度と解像度をより向上  
することができる。また、式(IIa)及び(IIb)から選  
ばれる少なくとも1種のオニウム塩系酸発生剤を単独で  
用いた場合に比べ、式(I)又は式(I')で示される  
スルホニウム塩を併用することにより、ラインエッジラ  
フネスをより向上することができる。

【0082】次に、本発明において必須の成分となるトリ  
フェニルスルホニウム塩及びジフェニルヨードニウム  
塩から選ばれる少なくとも1種のオニウム塩を表す式

(IIa) 及び (IIb) において、 $P^1$ 、 $P^2$ 、 $P^3$ 、 $P^4$ 及び  
 $P^5$ はそれぞれ、互いに独立に水素、水酸基、炭素数1  
～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表  
し、アルキル基及びアルコキシ基は、炭素数3以上の場  
合は直鎖でも分岐していてもよい。具体的なアルキル基  
の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソ  
プロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、  
ヘキシル基などが挙げられ、アルコキシ基の例として  
は、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ  
基などが挙げられる。また式(IIa)及び(IIb)におい  
て、陰イオンを構成する $P^6SO_3^-$ 、 $P^7SO_3^-$ は、有機  
スルホナートイオンを表す。ここで、 $P^6$ 、 $P^7$ は、それ  
ぞれ独立に、炭素数1～12程度の有機基であれば良  
く、例えば炭素数1～8のパーフルオロアルキル基、炭  
素数1～8のアルキル基、炭素数6～12の芳香族基、  
カンファー基であることができる。炭素数1～8のパー  
フルオロアルキル基、炭素数1～8のアルキル基、炭素  
数6～12の芳香族基等の具体例としては、前記したも

のと同様のものが挙げられる。

【0083】式(IIa)で示されるトリフェニルスルホ  
ニウム塩、式(IIb)で示されるジフェニルヨードニウ  
ム塩は、市販品があれば、それをそのまま用いることが  
できるほか、常法に従って製造することも可能である。  
トリフェニルスルホニウム塩(IIa)の製法としては、  
例えば、相当するトリフェニルスルホニウムブロマイド  
を目的とする化合物の陰イオンと同じスルホン酸の銀塩  
と反応させる方法や、Chem. Pharm. Bull., Vol. 29, 3  
753 (1981)の記載に準じて、相当するジフェニルスル  
ホキシドとベンゼン系化合物とパーフルオロアルカンス  
ルホン酸とを、トリフルオロ酢酸無水物の存在下で反応  
させる方法、特開平 8-311018 号公報の記載に準じて、  
相当するアリールグリニヤ試薬を塩化チオニルと反応さ  
せ、次いでトリオルガノシリルハライドと反応させてトリ  
アリールスルホニウムハライドとした後、目的とする  
化合物の陰イオンと同じスルホン酸の銀塩と反応させる  
方法などにより製造できる。また、式(IIa)中の $P^1$ 、  
 $P^2$ 及び/又は $P^3$ が水酸基である化合物は、上記特開平  
8-311018 号公報の記載に準じて、ベンゼン環上にtert  
-ブトキシ基を有するトリフェニルスルホニウム塩を、  
その化合物の陰イオンと同じスルホン酸で処理してtert  
-ブチル基を脱離させることにより製造できる。

【0084】また、ジフェニルヨードニウム塩(IIb)  
の製法としては、例えば、J. Am. Chem. Soc., vol. 81,  
342 (1959)の記載に準じて、ヨージル硫酸と相当する  
アリール化合物を反応させた後、目的とする化合物の陰  
イオンと同じスルホン酸を加える方法や、無水酢酸と発  
煙硝酸の混合液中にヨウ素とトリフルオロ酢酸を加えて  
得られる反応生成物と相当するアリール化合物を反応さ  
せた後目的とする化合物の陰イオンと同じスルホン酸  
を加える方法、特開平9-179302号公報の記載に準じて、  
相当するアリール化合物と無水酢酸、ヨウ素酸カリウム  
の混合物に濃硫酸を滴下して反応させた後、目的とする  
化合物の陰イオンと同じスルホン酸を加える方法などに  
より製造できる。

【0085】式(IIa)、(IIb)に相当するトリフェニ  
ルスルホニウム塩、ジフェニルヨードニウム塩の具体例  
としては、次のような化合物を挙げることができる。

【0086】トリフェニルスルホニウム メタンスルホ  
ナート、トリフェニルスルホニウム エタンスルホナ  
ート、トリフェニルスルホニウム ブタンスルホナート、  
トリフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホ  
ナート、トリフェニルスルホニウム p-トルエン  
スルホナート、トリフェニルスルホニウム カンファース  
ルホナート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム  
メタンスルホナート、4-メチルフェニルジフェニ  
ルスルホニウム エタンスルホナート、4-メチルフェ  
ニルジフェニルスルホニウム ブタンスルホナート、4-  
メチルフェニルジフェニルスルホニウム ベンゼン  
スル

ホナート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム  
 p-トルエンスルホナート、4-メチルフェニルジフェ  
 ニルスルホニウム カンファースルホナート、4-メ  
 チルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオ  
 クタンスルホナート、4-ヒドロキシフェニルジフェニ  
 ルスルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、4  
 -メトキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフル  
 オロブタンスルホナート、トリス(4-メチルフェニ  
 ル)スルホニウム パーフルオロブタンスルホナート、  
 トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム パーフル  
 オロブタンスルホナート、4-メチルフェニルジフェ  
 ニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホナ  
 ート、4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム  
 パーフルオロオクタンスルホナート、4-メトキシフェ  
 ニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンス  
 ルホナート、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウ  
 ム パーフルオロオクタンスルホナート、トリス(4-  
 メトキシフェニル)スルホニウム パーフルオロオク  
 タンスルホナート、

【0087】ジフェニルヨードニウム パーフルオロブ  
 タンスルホナート、ジ(4-メトキシフェニル)ヨード  
 ニウム パーフルオロオクタンスルホナート、ジ(4-  
 tert-ブチルフェニル)ヨードニウム パーフルオロオ  
 クタンスルホナート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)  
 ヨードニウム メタンスルホナート、ジ(4-tert-ブ  
 チルフェニル)ヨードニウム エタンスルホナート、ジ  
 (4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ブタンス  
 ルホナート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニ  
 ム ベンゼンスルホナート、ジ(4-tert-ブチルフェ  
 ニル)ヨードニウム p-トルエンスルホナート、ジ  
 (4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム カンファ  
 ースルホナート、など。

【0088】次に、本発明のレジスト組成物を構成する  
 樹脂成分について説明する。この樹脂は、酸に不安定な  
 基を持つ重合単位を有する。化学増幅型ポジ型レジスト  
 用の樹脂は、それ自体ではアルカリに不溶又は難溶であ  
 るが、酸の作用により一部の基が解裂し、解裂後はアル  
 カリ可溶性となるものである。本発明における酸に不安  
 定な基も、このように従来から知られている各種のもの  
 であることができる。酸に不安定な基として具体的に  
 は、カルボン酸の各種エステル、例えば、メチルエステ  
 ル及びtert-ブチルエステルに代表されるアルキルエス  
 テル、メトキシメチルエステル、エトキシメチルエス  
 テル、1-エトキシエチルエステル、1-イソブトキシエ  
 チルエステル、1-イソプロポキシエチルエステル、1-  
 エトキシプロピルエステル、1-(2-メトキシエト  
 キシ)エチルエステル、1-(2-アセトキシエトキ  
 シ)エチルエステル、1-[2-(1-アダマンチルオ  
 キシ)エトキシ]エチルエステル、1-[2-(1-ア  
 ダマンタンカルボニルオキシ)エトキシ]エチルエス  
 テ

ル、テトラヒドロ-2-フリルエステル及びテトラヒド  
 ロー-2-ピラニルエステルのようなアセタール型エステ  
 ル、イソボルニルエステル及び2-アルキル-2-アダ  
 マンチルエステル、1-(1-アダマンチル)-1-アル  
 キルアルキルエステルのような脂環式エステルなどが  
 挙げられる。このようなカルボン酸エステルを有する重  
 合単位へ導くモノマーは、メタクリル酸エステルやアク  
 リル酸エステルのような(メタ)アクリル系のものでも  
 よいし、ノルボルネンカルボン酸エステル、トリシクロ  
 デセンカルボン酸エステル、テトラシクロデセンカルボ  
 ン酸エステルのように、カルボン酸エステル基が脂環式  
 モノマーに結合したものでもよい。

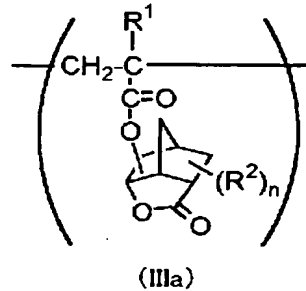
【0089】このようなモノマーのうち、酸の作用によ  
 り解裂する基として例えば2-アルキル-2-アダマン  
 チル、1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキ  
 ルのような脂環族を含む嵩高い基を有するものを使用す  
 ると解像度が優れるので好ましい。このような嵩高い基  
 を含むモノマーとしては、(メタ)アクリル酸2-アル  
 キル-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸1-(1-  
 アダマンチル)-1-アルキルアルキル、5-ノルボ  
 ルネン-2-カルボン酸2-アルキル-2-アダマンチ  
 ル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(1-アダ  
 マンチル)-1-アルキルアルキルなどが挙げられる。  
 とりわけ(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダ  
 マンチルをモノマーとして用いた場合は、解像度が優れ  
 るので好ましい。このような(メタ)アクリル酸2-アル  
 キル-2-アダマンチルの代表例としては、例えばアク  
 リル酸2-メチル-2-アダマンチル、メタクリル酸2-  
 メチル-2-アダマンチル、アクリル酸2-エチル-  
 2-アダマンチル、メタクリル酸2-エチル-2-アダ  
 マンチル、アクリル酸2-n-ブチル-2-アダマンチ  
 ルなどが挙げられる。これらの中では、特に(メタ)ア  
 クリル酸2-エチル-2-アダマンチルを用いた場合、  
 感度、耐熱性のバランスが良いので好ましい。もちろん  
 必要に応じて、酸の作用により解裂する基を持つ他のモ  
 ノマーを併用してもよい。

【0090】(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-ア  
 ダマンチルは通常、2-アルキル-2-アダマンタノ  
 ル又はその金属塩とアクリル酸ハライド又はメタクリ  
 ル酸ハライドとの反応により製造できる。

【0091】本発明における樹脂は、上記のような酸に  
 不安定な基を有する重合単位の他に、酸の作用により解  
 裂しないか又は解裂しにくい他の重合単位を含有するこ  
 とも、もちろん可能である。含有しうる他の重合単位と  
 しては、例えば、アクリル酸やメタクリル酸のような遊  
 離のカルボン酸基を有するモノマーの重合単位、無水マ  
 レイン酸や無水イタコン酸のような脂肪族不飽和ジカル  
 ボン酸無水物の重合単位、2-ノルボルネンの重合単  
 位、(メタ)アクリロニトリルの重合単位、各種(メ  
 タ)アクリル酸エステル類の重合単位などを挙げるこ

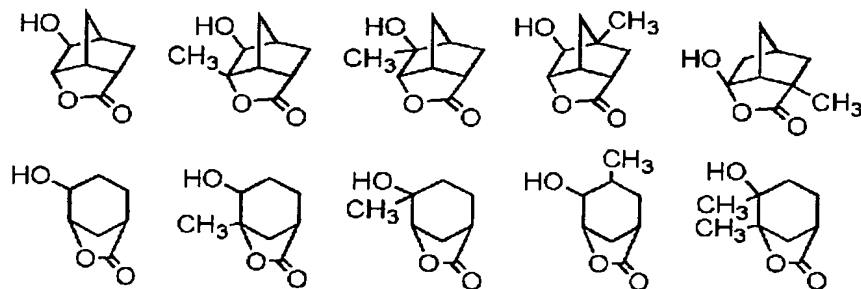
ができる。A r F 露光の場合は光吸収が大きくて好ましくはないが、K r F 露光の場合は光吸収の問題が無いので、ヒドロキシスチレンの重合単位を用いることができる。

【0092】特に、p-ヒドロキシスチレンの重合単位、m-ヒドロキシスチレンの重合単位、(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、\*



【0094】(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は互いに独立に水素、メチル又はトリフルオロメチルを表し、nは1～3の数を表す。)

【0095】(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ) アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルは市販されているが、例えば対応するヒドロシアダマンタンを(メタ) アクリル酸又はそのハライドと反応させることにより、製造することもできる。また、(メタ) アクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンは、ラクトン環がアルキルで置換されていてもよいα-若しくはβ-ブromo-γ-ブチロラクトンにアクリル酸若しくはメタクリル酸を反応させるか、又はラ※

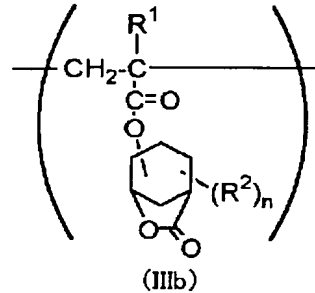


【0097】(メタ) アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ) アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、α-(メタ) アクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンの重合単位、β-(メタ) アクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンの重合単位、式(IIIa)、(IIIb)で示される脂環式ラクTONの重合単位は、いずれも極性が高く、それらのいずれかを樹脂中に存在させることにより、それを含むレジストの基板への接着性が向上する。これらの重合単位はまたレジストの解像性の向上にも寄与する。

【0098】ここで、(メタ) アクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンの重合単位に導くためのモノマーとしては、例えば、α-アクリロイロキシ-γ-ブチロラクトン、α-メタクリロイロキシ-γ-ブチロラクトン、α

\*(メタ) アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、ラクTON環がアルキルで置換されていてもよい(メタ) アクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンの重合単位、下式(IIIa)、(IIIb)で示される脂環式ラクTONの重合単位などを共重合させることはレジストの基板への接着性の点で好ましい。

【0093】



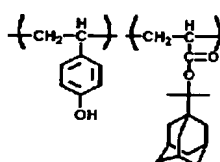
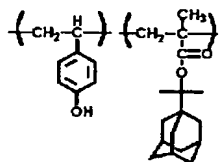
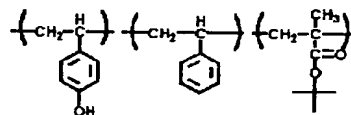
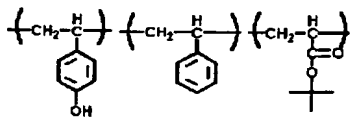
※クトン環がアルキルで置換されていてもよいα-若しくはβ-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトンにアクリル酸ハライド若しくはメタクリル酸ハライドを反応させることにより製造できる。式(IIIa)、(IIIb)で示される脂環式ラクTONの重合単位に導くためのモノマーは、具体的には例えば、次のような水酸基を有する脂環式ラクTONの(メタ)アクリル酸エステル、それらの混合物等が挙げられる。これらのエステルは、例えば対応する水酸基を有する脂環式ラクTONと(メタ)アクリル酸類との反応により製造し得る(例えば特開2000-26446号公報)。

【0096】

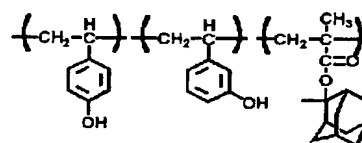
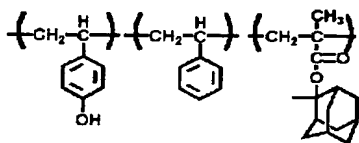
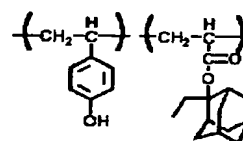
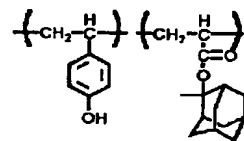
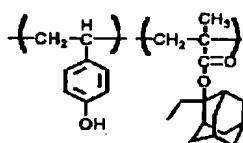
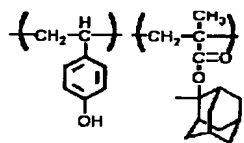
ン、α-メタクリロイロキシ-γ-ブチロラクトン、α-アクリロイロキシ-β、β-ジメチル-γ-ブチロラクトン、α-メタクリロイロキシ-β、β-ジメチル-γ-ブチロラクトン、α-アクリロイロキシ-α-メチル-γ-ブチロラクトン、β-アクリロイロキシ-γ-ブチロラクトン、β-メタクリロイロキシ-γ-ブチロラクトン、β-メタクリロイロキシ-α-メチル-γ-ブチロラクトンなどが挙げられる。

【0099】K r F エキシマレーザ露光の場合は、樹脂の重合単位として、ヒドロキシスチレンの重合単位を用いても十分な透過率を得ることができる。具体的には、以下に示されるようなp-またはm-ヒドロキシス

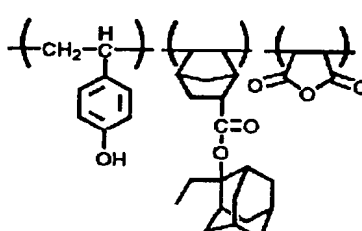
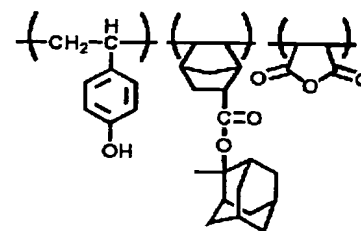
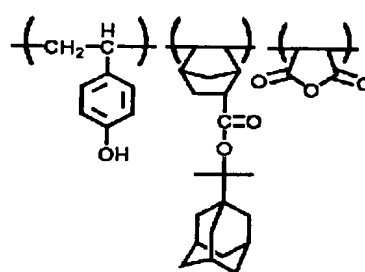
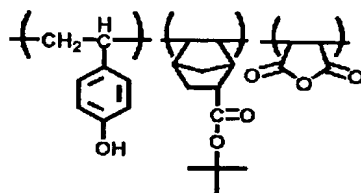
チレン共重合樹脂が挙げられる。このような共重合樹脂を得る場合は、該当する(メタ)アクリル酸エステルモノマーとアセトキシスチレン、及びスチレンをラジカル\*



【0101】



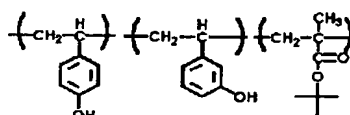
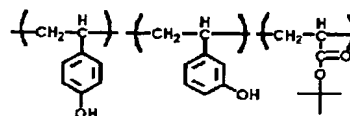
【0102】



【0103】 これらの場合、酸に不安定な基としては、 50 2-アルキル-2-アダマンチル、1-(1-アダマン

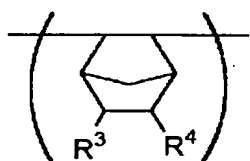
\*重合した後、酸によって脱アセチルすることによって得ることができる。

【0100】

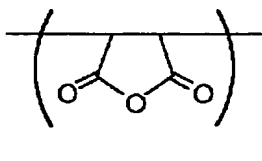


チル) -1-アルキルアルキルを用いるほうが、ドライエッチング耐性の面で有利である。

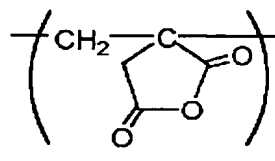
【0104】また2-ノルボルネンの重合単位を含む樹脂は、その主鎖に直接脂環基を有するために頑丈な構造となり、ドライエッチング耐性に優れるという特性を示す。2-ノルボルネンの重合単位は、例えば対応する2-ノルボルネンの他に無水マレイン酸や無水イタコン酸のような脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物を併用したラ\*



(IV)



(V)



(VI)

【0106】ここで、式 (IV) 中の  $R^3$  及び  $R^4$  は互いに独立に、水素、炭素数1~3のアルキル、炭素数1~3のヒドロキシアルキル、カルボキシル、シアノ若しくは基- $COOZ$  ( $Z$ はアルコール残基である) を表すか、又は  $R^3$  と  $R^4$  が一緒になって、 $-C(=O)OC(=O)-$  で示されるカルボン酸無水物残基を形成することもできる。  $R^3$  及び/又は  $R^4$  がアルキルである場合の具体例としては、メチル、エチル、プロピルなどが挙げられ、同じくヒドロキシアルキルである場合の具体例としては、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチルなどが挙げられる。  $R^3$  及び/又は  $R^4$  が基- $COOZ$  である場合は、カルボキシルがエステルとなったものであり、 $Z$ に相当するアルコール残基としては、例えば、置換されていてもよい炭素数1~8程度アルキル、2-オキソオキソラン-3-又は-4-イルなどを挙げることができ、ここにアルキルの置換基としては、水酸基や脂環式炭化水素残基などが挙げられる。そこで、  $R^3$  及び/又は  $R^4$  が- $COOZ$  で示されるカルボン酸エステル残基である場合の具体例としては、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、2-ヒドロキシエトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、2-オキソオキソラン-3-イルオキシカルボニル、2-オキソオキソラン-4-イルオキシカルボニル、1, 1, 2-トリメチルプロポキシカルボニル、1-シクロヘキシル-1-メチルエトキシカルボニル、1-(4-メチルシクロヘキシル)-1-メチルエトキシカルボニル、1-(1-アダマンチル)-1-メチルエトキシカルボニルなどが挙げられる。

【0107】また式 (IV) で示される2-ノルボルネンの重合単位に導くためのモノマーとして、具体的には例えば、次のような化合物を挙げることができる。

【0108】2-ノルボルネン

2-ヒドロキシ-5-ノルボルネン

5-ノルボルネン-2-カルボン酸

5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル

5-ノルボルネン-2-カルボン酸-1-ブチル

5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-シクロヘキシル

\*ジカル重合により主鎖へ導入し得る。したがって、2-ノルボルネンの重合単位は、その二重結合が開いて形成されるものであり式 (IV) で表すことができる。また脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位である無水マレイン酸の重合単位、無水イタコン酸の重合単位は、それらの二重結合が開いて形成されるものであり、それぞれ式 (V) 及び (VI) で表すことができる。

【0105】

-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-メチルシクロヘキシル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-メチル-1-(4-オキソシクロヘキシル)エチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-メチルシクロヘキシル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-メチル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-エチル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-ヒドロキシ-1-エチル、5-ノルボルネン-2-メタノール、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物など。

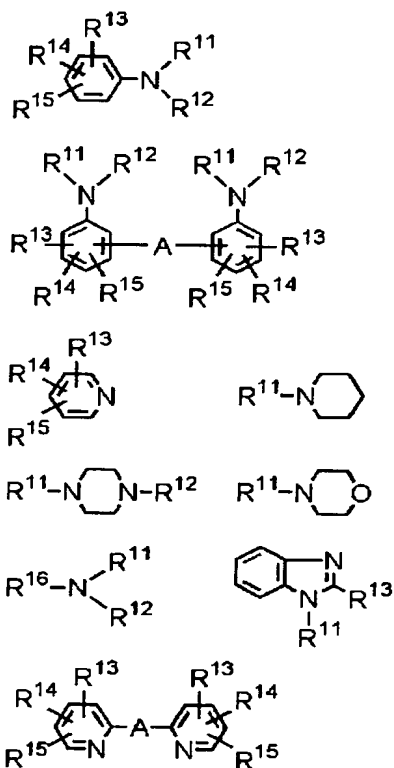
【0109】本発明で用いる樹脂は、パターンニング露光用の放射線の種類や酸に不安定な基の種類などによっても変動するが、一般には、酸に不安定な基を持つ重合単位を10~80モル%の範囲で含有するのが好ましい。そして、酸に不安定な基として特に、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルの重合単位を用いる場合は、この単位が樹脂全体のうち15モル%以上となるようにするのが有利である。また、酸に不安定な基を持つ重合単位に加えて、酸の作用で解裂しにくい他の重合単位、例えば、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、(メタ)アクリル酸3, 5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル、 $\alpha$ -(メタ)アクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンの重合単位、 $\beta$ -(メタ)アクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンの重合単位、式 (III a)、(III b) で示される脂環式ラクトンの重合単位、ヒドロキシルチレンの重合単位、式 (IV) で示される2-ノルボルネンの重合単位、脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位である式 (V) で示される無水マレイン酸の重合単位、式 (VI) で示される無水イタコン酸の重合単位などを存在させる場合は、それらの合計が、樹脂全体のうち20

～90モル%の範囲となるようにするのが好ましい。

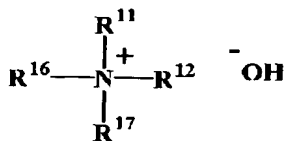
【0110】尚、2-ノルボルネン類及び脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物を共重合モノマーとする場合には、これらは重合しにくい傾向があるので、この点を考慮し、これらは過剰に使用することが好ましい。

【0111】また、本発明の化学増幅型のポジ型レジスト組成物においては、塩基性化合物、特に塩基性含窒素有機化合物、例えばアミン類を、クエンチャーとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化を改良できる。クエンチャーに用いられる塩基性化合物の具体的な例としては、以下の各式で示されるようなものが挙げられる。

【0112】



【0113】



【0114】式中、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>及びR<sup>13</sup>は、それぞれ独立に、水素、アルキル、シクロアルキル又はアリールを表す。該アルキル、シクロアルキル又はアリールは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、又は炭素数1～6のアルコキシ基で置換されていてもよい。該アミノ基は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましく、該アリールは、炭素数6～10程度が好ましい。R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>

及びR<sup>16</sup>は、それぞれ独立に、水素、アルキル、シクロアルキル、アリール又はアルコキシを表す。該アルキル、シクロアルキル、アリール、又はアルコキシは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、又は炭素数1～6のアルコキシ基、で置換されていてもよい。該アミノ基は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましく、該アリールは、炭素数6～10程度が好ましく、該アルコキシは、炭素数1～6程度が好ましい。R<sup>16</sup>は、アルキル又はシクロアルキルを表す。該アルキル又はシクロアルキルは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、炭素数1～6のアルコキシ基、で置換されていてもよい。該アミノ基は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましい。Aは、アルキレン、カルボニル、イミノ、スルフィド又はジスルフィドを表す。該アルキレンは、炭素数2～6程度であることが好ましい。また、R<sup>11</sup>～R<sup>17</sup>において、直鎖構造と分岐構造の両方を取り得るものについては、そのいずれでもよい。

【0115】本発明のレジスト組成物は、その全固形分量を基準に、樹脂を80～99.9重量%程度、そして酸発生剤を0.1～20重量%程度の範囲で含有するのが好ましい。本発明において、式(I)のスルホニウム塩と、式(IIa)のトリフェニルスルホニウム塩及び式(IIb)のヨードニウム塩から選ばれる少なくとも1種のオニウム塩を酸発生剤として併用する場合、両者は通常、9:1～1:9程度、さらには8:2～2:8程度の重量割合で用いるのが好ましい。また、クエンチャーとしての塩基性化合物を用いる場合は、レジスト組成物の全固形分量を基準に、0.01～1重量%程度の範囲で含有するのが好ましい。この組成物はまた、必要に応じて、増感剤、溶解抑制剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

【0116】本発明のレジスト組成物は通常、上記の各成分が溶剤に溶解された状態でレジスト液組成物とされ、シリコンウェハーなどの基体上に、スピンコーティングなどの常法に従って塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後に均一で平滑な塗膜を与えるものであればよく、この分野で一般に用いられている溶剤が使用しうる。例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類、乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びビルビン酸エチルのようなエステル類、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノンのようなケトン類、γ-ブチrolaktonのような環状エス

テル類などを挙げることができる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0117】基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称コリン)の水溶液が用いられることが多い。

【0118】

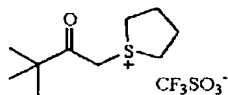
【実施例】次に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中、含有量ないし使用量を表す%及び部は、特記ないかぎり重量基準である。また重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた値である。

【0119】酸発生剤合成例1：酸発生剤B1の合成

(1) 四つ口フラスコにテトラヒドロチオフェン 70.17部、アセトン750部を仕込み、ここに1-ブromoピナコロン150部を滴下し、室温で24時間撹拌した。析出した結晶を濾取し、tert-ブチルメチルエーテル100部で洗浄し、乾燥することにより、3,3-ジメチル-2-オキソブチルチアシクロペンタニウム

ブロミド161.3部を得た。  
(2) 四つ口フラスコに(1)で得られた3,3-ジメチル-2-オキソブチルチアシクロペンタニウムブロミド80部とアセトニトリル3200部を仕込み、ここにトリフルオロメタンスルホン酸カリウム56.33部を滴下し、室温で18時間撹拌した。析出した臭化カリウムを濾別し、濾液を濃縮した。ここに、アセトンを加え、室温で16時間撹拌し、不溶物を濾別した。この濾液をさらに濃縮し、アセトンを加えた後tert-ブチルメチルエーテルへチャージすることにより、目的物94.73部を得た。この化合物が次式で示される3,3-ジメチル-2-オキソブチルチアシクロペンタニウムトリフルオロメタンスルホナートであることを、<sup>1</sup>H-NMR(日本電子製“GX-270”)で確認した。

【0120】



【0121】<sup>1</sup>H-NMR(クロロホルム-d、内部標準物質テトラメチルシラン)：δ(ppm) 1.24(s, 9H); 2.26-2.33(m, 2H); 2.42-2.52(m, 2H); 3.45-3.55(m, 2H); 3.61-3.71(m, 2H); 4.96(s, 2H)。

【0122】酸発生剤合成例1-2：酸発生剤B1の合成

(別法)

酸発生剤合成例1の(2)において、四つ口フラスコに(1)で得られた3,3-ジメチル-2-オキソブチルチアシクロペンタニウムブロミド169.58部とアセトニトリル3391.59部を仕込み、5℃に冷却後ここにトリフルオロメタンスルホン酸100部を滴下し、5℃で1.5時間撹拌した。溶液を270部まで濃縮し、ここに、酢酸エチル680部を加え、撹拌しながらtert-ブチルメチルエーテルを300部加え、析出物を濾別した。この濾物をさらに酢酸エチル500部で溶解し、420部まで濃縮し、撹拌しながらtert-ブチルメチルエーテル50部を加え、析出物を濾過し、乾燥することで目的物156.22部を得た。

【0123】酸発生剤合成例2、3：酸発生剤B2、B3の合成

酸発生剤合成例1の(2)において、トリフルオロメタンスルホン酸カリウムの代わりにパーフルオロブタンスルホン酸カリウム、パーフルオロオクタンスルホン酸カリウムを用いる以外は、酸発生剤合成例1の(2)に準拠して実施し、それぞれ3,3-ジメチル-2-オキソブチルチアシクロペンタニウムパーフルオロブタンスルホナート、3,3-ジメチル-2-オキソブチルチアシクロペンタニウムパーフルオロオクタンスルホナートを得た。

【0124】3,3-ジメチル-2-オキソブチルチアシクロペンタニウムパーフルオロブタンスルホナートの<sup>1</sup>H-NMR(ジメチルスルホキシド-d6、内部標準物質テトラメチルシラン)：δ(ppm) 1.15(s, 9H); 2.13-2.23(m, 4H); 3.33-3.38(m, 2H); 3.47-3.54(m, 2H); 4.85(s, 2H)。

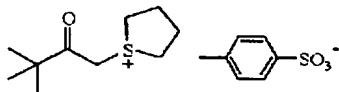
【0125】3,3-ジメチル-2-オキソブチルチアシクロペンタニウムパーフルオロオクタンスルホナートの<sup>1</sup>H-NMR(クロロホルム-d、内部標準物質テトラメチルシラン)：δ(ppm) 1.25(s, 9H); 2.24-2.32(m, 2H); 2.49-2.56(m, 2H); 3.56-3.69(m, 4H); 5.05(s, 2H)。

【0126】酸発生剤合成例4：酸発生剤B4の合成四つ口フラスコに3,3-ジメチル-2-オキソブチルチアシクロペンタニウムブロミド2.3部とアセトニトリル92部を仕込み、ここにp-トルエンスルホン酸銀2.4部をアセトニトリル7.2部に溶解させた溶液を滴下し、室温で22時間撹拌した。析出した臭化銀を濾別し、アセトニトリル30部で洗浄した。濾液と洗液を合せたものを3.3部になるまで濃縮し、ここに、アセトニトリル30部を加え、室温で2時間撹拌し、不溶物を濾別した。この濾液を2.75部になるまで濃縮した。この濃縮残渣を酢酸エチルとtert-ブチルメチルエーテルの混合溶媒から再結晶することにより、目的物0.68部を得た。この化合物が次式で示される3,3-ジメチル-2-オキソブチルチアシクロペンタニウ



ム・p-トルエンスルホナートであることを、<sup>1</sup>H-NMR (日本電子製“GX-270”) で確認した。

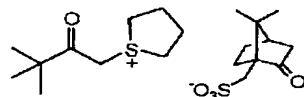
【0127】



【0128】<sup>1</sup>H-NMR (ジメチルスルホキシド-d<sub>6</sub>、内部標準物質テトラメチルシラン): δ (ppm) 1.12 (s, 9H); 2.05-2.29 (m, 4H); 2.29 (s, 3H); 3.32-3.56 (m, 4H); 4.89 (s, 2H); 7.12 (d, 2H); 7.48 (d, 2H).

【0129】酸発生剤合成例5: 酸発生剤B5の合成 四つ口フラスコに3,3-ジメチル-2-オキソブチルチアシクロペンタニウムプロミド2.3部とアセトニトリル9.2部を仕込み、ここにカンファースルホン酸銀2.9部をアセトニトリル8.8部に溶解させた溶液を滴下し、室温で18時間攪拌した。析出した臭化銀を濾別し、アセトニトリル3.0部で洗浄した。濾液と洗液を合せたものを3.2部になるまで濃縮し、ここに、アセトニトリル1.0部を加え、室温で2時間攪拌し、不溶物を濾別した。この濾液を2.92部になるまで濃縮した。この濃縮残渣を酢酸エチルとtert-ブチルメチルエーテルの混合溶媒から再結晶することにより、目的物2.46部を得た。この化合物が次式で示される3,3-ジメチル-2-オキソブチルチアシクロペンタニウムカンファースルホナートであることを、<sup>1</sup>H-NMR (日本電子製“GX-270”) で確認した。

【0130】



【0131】<sup>1</sup>H-NMR (ジメチルスルホキシド-d<sub>6</sub>、内部標準物質テトラメチルシラン): δ (ppm) 0.74 (s, 3H); 1.05 (s, 3H); 1.15 (s, 9H); 1.20-1.39 (m, 2H); 1.76-1.95 (m, 3H); 2.10-2.28 (m, 5H); 2.36 (d, 1H); 2.66-2.74 (m, 1H); 2.86 (d, 1H); 3.33-3.58 (m, 4H); 4.90 (s, 2H).

【0132】樹脂合成例1: 樹脂A1の合成

メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、及びα-メタクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトンを、5:2.5:2.5のモル比(20.0部:9.5部:7.3部)で仕込み、全モノマーに対して2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて、溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して2モル%添加し、80℃で約8時間加熱した。その後、反応液を大量のヘプタンに注いで沈殿させる操作を3回行い、精製した。その結果、重量平均分子量が約9,200の共重合体を得た。この共重合体を樹脂A1とする。

【0133】樹脂合成例2: 樹脂A2の合成

48

メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、ノルボルネン及び無水マレイン酸を2:2:3:3のモル比(10.0部:9.0部:5.7部:5.9部)で仕込み、全モノマーの2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えた後、窒素雰囲気中で80℃に昇温した。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して3モル%添加し、80℃で約15時間加熱した。その後、反応液を大量のメタノールに注いで沈殿させる操作を3回行い、重量平均分子量が約12160、分散が1.90の共重合体(17.1部)を得た。この共重合体を樹脂A2とする。

【0134】樹脂合成例3: 樹脂A3の合成

メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、5-メタクリロイルオキシ-2,6-ノルボルネンラクトンおよびα-メタクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトンを2:1:1のモル比(11.1g:5.0g:3.8g)で混合し、1.4-ジオキサン50gを加え溶液とした。そこに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを0.30gを加え、85℃に昇温し5時間攪拌を続けた。その後、大量のn-ヘプタンに注ぎこむことで晶析する操作を3回繰り返すことで精製したところ分子量9100、分散1.72の共重合体を得た。これを樹脂A3とする。

【0135】樹脂合成例4: 樹脂A4の合成

4口フラスコにアクリル酸1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチル10.5g(42mmol)、アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル9.4g(42mmol)、2-ノルボルネン6.0g(63mmol)、無水マレイン酸6.2g(63mmol)を入れ、メチルイソブチルケトン64.2gで溶解し、30分間窒素を吹き込みバブリングした後、80℃まで昇温した。その溶液に、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)1.0g(6.3mmol)をメチルイソブチルケトン16.0gで溶解した溶液を滴下し、80℃で15時間保温した。得られた反応マスを冷却し、メタノール1134gの中に投入した。すると、白色の結晶が析出したので、濾過で結晶を取り出した。その結晶をメタノールで洗浄し、30℃で15時間減圧乾燥した。得られたアクリル酸1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチルとアクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルと2-ノルボルネンと無水マレイン酸の共重合体の結晶は、16.4gであり、分子量はポリスチレン換算で6900であった。これを樹脂A4とする。

【0136】樹脂合成例5: 樹脂A5の合成

(1)フラスコに、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル16.4g(0.07mol)とp-アセトキシスチレン45.4g(0.28mol)とイソプロパノール123.6gを仕込んで窒素置換をし、75℃まで昇温した。その溶液に、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)4.84g(0.021mol)

をイソプロパノール 9.7 g に溶かしてから滴下した。75℃で約 0.5 時間、還流下で約 11 時間熟成した後、アセトンで希釈し、ヘプタンにチャージし、晶析させ、濾過により結晶を取り出し、得られた結晶を乾燥した。得られたメタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチルと p-アセトキシスチレン共重合体の結晶は 54.2 g であった。

【0137】(2) フラスコに、上記で得られたメタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチルと p-アセトキシスチレン共重合体 (20:80) 53.0 g (モノマー単位として 0.30 モル) と 4-ジメチルアミノピリジン 5.3 g (0.043 モル) とメタノール 159.0 g を仕込んで、還流下、20 時間熟成した。冷却後、氷酢酸 3.13 g (0.052 モル) で中和し、水にチャージし、晶析させ、濾過により結晶を取り出した。その後、結晶をアセトンに溶かし、水にチャージし、晶析させ、濾過により結晶を取り出し、この一連の操作を計 3 回繰り返した後、得られた結晶を乾燥した。得られたメタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチルと p-ヒドロキシスチレン共重合体の結晶は 37.8 g であった。また、重量平均分子量は約 7900、分散度 1.72 (GPC 法: ポリスチレン換算) であり、共重合比は核磁気共鳴 (<sup>13</sup>C-NMR) 分光計により、約 20:80 と求められた。この樹脂を樹脂 A5 とする。

【0138】樹脂 A6: 4-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸 t-ブチル (60/20/20) 共重合体、重\*

樹脂: 10 部 (種類は表 1 のとおり)

酸発生剤: 種類と量は、表 1 のとおり。

クエンチャー: 2,6-ジイソプロピルピリジン 0.015 部 (実施例 6 のみ 0.008 部)

溶剤: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 57 部

γ-ブチロラクトン

3 部

【0142】Brewer 社製の "DUV-30J" を塗布し、215℃、60 秒の条件でベークして厚さ 1,600 Å の有機反射防止膜を形成させたシリコンウェハーに、上記のレジスト液を乾燥後の膜厚が 0.335 μm となるようにスピコートした。レジスト液塗布後は、ダイレクトホットプレート上にて表 1 に示す温度で 60 秒間プリベークした。こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、ArF エキシマステッパ [(株)ニコン製の "NSR ArF"、NA=0.55、σ=0.6] を使い、露光量を段階的に変化 40 させてラインアンドスペースパターンを露光した。露光後は、ホットプレート上にて表 1 に示す温度で 60 秒間ポストエキスポージャーベークを行い、さらに 2.38% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 60 秒間のパドル現像を行った。現像後のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、実効感度及び解像度を調べた。ま ※

\* 量平均分子量 11000 (丸善石油化学 (株) 製、TSM 4)

【0139】次に、以下の酸発生剤 B1~B3、C1 及び C2 を用いてレジスト組成物を調製し、評価した例を示す。

【0140】酸発生剤 B1: 3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペンタニウム トリフルオロメタンスルホナート

酸発生剤 B2: 3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペンタニウム パーフルオロブタンスルホナート

酸発生剤 B3: 3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペンタニウム パーフルオロオクタンスルホナート

酸発生剤 B4: 3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペンタニウム p-トルエンスルホナート、

酸発生剤 B5: 3,3-ジメチル-2-オキソブチル チアシクロペンタニウム カンファースルホナート、

酸発生剤 C1: 4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホナート

酸発生剤 C2: ジ p-tert-ブチルフェニルヨードニウム カンファースルホナート

【0141】実施例 1~6 及び比較例 1~4

表 1 に示す樹脂、酸発生剤を、以下に示す各成分と混合し、さらに孔径 0.2 μm のフッ素樹脂製フィルターで濾過してレジスト液を調製した。

※た、石英ガラスウェハー上に、上記のレジスト液を塗布して、上記と同様の条件でプリベークを行った後の膜厚が 0.335 μm となるようにレジスト膜を形成させ、このレジスト膜の 193 nm における透過率を分光光度計で測定した。評価結果を表 2 に示した。

【0143】実効感度: 0.18 μm のラインアンドスペースパターンが 1:1 となる最少露光量で表示した。

【0144】解像度: 実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

【0145】パターン壁面の平滑性: 孤立ラインパターンの壁面を走査型電子顕微鏡で観察し比較例よりも滑らかになっているものを○、変化の無いものを×として判断した。

【0146】

【表 1】

例 No.	樹脂	酸発生剤	プリベーク (°C)	PEB (°C)
実施例 1	A1	B1 (0.5 部) + C1 (0.2 部)	110	115

51				52	
実施例 2	A1	B2 (0.5部)+C1 (0.2部)	110	115	
実施例 3	A1	B3 (0.5部)+C1 (0.2部)	110	125	
実施例 4	A2	B3 (0.5部)+C1 (0.2部)	110	125	
実施例 5	A3	B3 (0.5部)+C1 (0.2部)	100	125	
実施例 6	A4	B1 (0.25部)+C1 (0.2部)	110	125	
比較例 1	A1	C1 (0.2部)	110	125	
比較例 2	A2	C1 (0.2部)	110	125	
比較例 3	A3	C1 (0.2部)	100	125	
比較例 4	A4	C1 (0.2部)	100	125	

【0147】

\* \* 【表2】

例 No.	実効感度 mJ/cm <sup>2</sup>	解像度 μm	透過率	パターン壁面の 平滑性
実施例 1	48	0.16	68	○
実施例 2	57	0.15	68	○
実施例 3	41	0.16	67	○
実施例 4	41	0.16	67	○
実施例 5	70	0.16	68	○
実施例 6	29	0.16	65	○
比較例 1	53	0.15	64	—
比較例 2	76	0.16	64	—
比較例 3	88	0.16	65	—
比較例 4	44	0.16	67	—

【0148】表2に示されるように、実施例のレジスト組成物は、比較例にくらべてラインエッジラフネスに優れ、透過率の低下もなく、良好な感度、解像度である。

【0149】実施例7～12、比較例5、6  
表1に示す樹脂、酸発生剤を、以下に示す各成分と混合し、さらに孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過してレジスト液を調製した。

樹脂：13.5部（種類は表3のとおり）

酸発生剤：種類と量は、表1のとおり。

クエンチャー：トリイソブチルアミンを0.07部

溶剤：乳酸エチル 60部

【0150】実施例7～10、比較例5、6においては、Brewer社製の“DUV-30J”を塗布し、215℃、60秒の条件でベークして厚さ1600Åの有機反射防止膜を形成させたシリコンウェハーに、実施例11、12においては、Brewer社製の“DUV-42”を塗布し、215℃、60秒の条件でベークして厚さ600Åの有機反射防止膜を形成させたシリコンウェハーに、上記のレジスト液を乾燥後の膜厚が0.49μmとなるようにスピコートした。レジスト液塗布後は、ダイレクトホットプレート上にて表3の温度で60秒間プリベークした。こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、K<sub>r</sub>Fエキシマステッ

パー〔(株)ニコン製の“NSR 2205EX12B”、NA=0.55、2/3輪帯照明〕で露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。露光後は、ホットプレート上にて表3の温度で60秒間ポストエキスポジャーベークを行い、さらに2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。現像後のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、実効感度及び解像度を調べた。また、石英ガラスウェハー上に、上記のレジスト液を塗布して、上記と同様の条件でプリベークを行った後の膜厚が0.49μmとなるようにレジスト膜を形成させ、このレジスト膜の248nmにおける透過率を分光光度計で測定した。評価結果を表4に示した。

【0151】実効感度：0.20μmのラインアンドスペースパターンが1:1となる最少露光量で表示した。

【0152】解像度：実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

【0153】パターン壁面の平滑性：孤立ラインパターンの壁面を走査型電子顕微鏡で観察し比較例よりも滑らかになっているものを○、変化の無いものを×として判断した。

【0154】

【表 3】

例 No.	樹脂	酸発生剤	プリヘ-ク(℃)	PEB(℃)
実施例 7	A5	B2(0.35部)+C2(0.7部)	120	140
実施例 8	A6	B1(0.35部)+C2(0.35部)	130	140
実施例 9	A6	B2(0.35部)+C2(0.35部)	130	140
実施例10	A6	B3(0.35部)+C2(0.35部)	130	140
実施例11	A6	B4(0.35部)+C2(0.35部)	130	140
実施例12	A6	B5(0.35部)+C2(0.35部)	130	140
比較例 5	A5	C2(0.7部)	120	140
比較例 6	A6	C2(0.35部)	130	140

【0155】

\* \* 【表 4】

例 No.	実効感度 mJ/cm <sup>2</sup>	解像度 μm	透過率	パターン壁面の 平滑性
実施例 7	50	0.16	72	○
実施例 8	78	0.16	76	○
実施例 9	82	0.16	76	○
実施例10	90	0.16	76	○
実施例11	82	0.16	75	○
実施例12	96	0.16	75	○
比較例 5	48	0.16	72	—
比較例 6	120	0.19	77	—

【0156】表4に示されるように、実施例のレジスト組成物は、比較例にくらべてラインエッジラフネスに優れ、透過率の低下もなく、良好な感度、解像度である。

【0157】

【発明の効果】本発明の化学増幅型ポジ型レジスト組成物は、ラインエッジラフネスが著しく改善されたレジス※

30※トパターンを与え、またドライエッチング耐性や感度、解像度などのレジスト諸性能も良好である。したがって、この組成物は、KrFエキシマレーザーやArFエキシマレーザーなどを用いたリソグラフィに適しており、それによって高い性能のレジストパターンを与える。

フロントページの続き

(72)発明者 釜淵 明  
大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住  
友化学工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AA09 AB16  
AC04 AC08 AD03 BE00 BE07  
BG00 FA03 FA12 FA17  
4H006 AA01 AA03 AB80